Développement d'une méthodologie de modélisation cinétique de procédés de raffinage traitant des charges lourdes

Luís Carlos Pereira de Oliveira

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'École Normale Supérieure de Lyon

Discipline : Chimie des procédés

Laboratoire de Chimie

École Doctorale de Chimie de Lyon

présentée et soutenue publiquement le 21 mai 2013

par Monsieur Luis Carlos PEREIRA DE OLIVEIRA

Développement d'une méthodologie de modélisation cinétique de procédés de raffinage traitant des charges lourdes

---

Directeur de thèse : Monsieur Max KOLB

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe SAUTET, ENS – Lyon	*Président*
M. Marc-Olivier COPPENS, University College of London	*Rapporteur*
M. Enrico TRONCONI, Politecnico di Milano	*Rapporteur*
M. Gilbert FROMENT, University Texas A&M	*Membre*
M. Jean-Loup FAULON, Université d'Evry	*Membre*
Mme. Gloria VENDRELL, Total	*Membre*
M. Max KOLB, ENS – Lyon	*Directeur*
M. Jan VERSTRAETE, IFPEN – Solaize	*Promoteur*

Membres du jury de thèse

RAPPORTEURS :

Professeur Marc-Olivier COPPENS : Le Professeur Marc-Olivier COPPENS est diplômé en génie chimique (1993) de l'Université de Gand en Belgique, où il a également fait son doctorat (1996). Il a été chercheur invité à l'Académie Chinoise des Sciences à Taiyuan (Shanxi) en 1996 et a fait des post-doctorats à l'Université de Yale (1996-1997) et l'Université de Berkeley (1997-1998). Il a ensuite rejoint la faculté de l'Université Technique de Delft aux Pays-Bas en 1998, où il a été nommé "Antoni van Leeuwenhoek Professor" en 2001 et a tenu la chaire de Chimie Physique et Thermodynamique Moléculaire de 2003 à 2006. A partir de 2006, le Professeur COPPENS a rejoint Rensselaer Polytechnic Institute où il a travaillé dans le département de génie chimique et biologique. En 2012, il est devenu directeur du département génie chimique au University College of London (UCL), où il est également "Ramsay Memorial Professor" en génie chimique. Combinant des travaux théoriques et expérimentaux, sa recherche pluridisciplinaire étudie les mécanismes fondamentaux qui sous-tendent l'efficacité des systèmes naturels. L'analyse approfondie de ces systèmes lui permet ensuite d'utiliser ces concepts pour résoudre des problèmes technologiques similaires dans le domaine de l'énergie et de la chimie, telles que la conception de nouveaux catalyseurs hiérarchiques, membranes, matériaux adaptatifs, piles à combustible, purificateurs d'eau, etc. Le Professeur COPPENS est l'auteur ou le coauteur de plus de 100 publications référencées (ISI h-index = 22, plus de 1800 citations).

Professeur Enrico TRONCONI : Le Professeur Enrico TRONCONI est diplômé de Politecnico di Milano (1980) et de l'Université du Delaware (1984) et est professeur titulaire de la chaire de Génie Chimique au Politecnico di Milano depuis 2000. Ses principaux domaines de recherche portent sur le génie de la réaction catalytique et sur les procédés chimiques industriels pour l'énergie et l'environnement. L'objectif général de sa recherche est l'élucidation des aspects fondamentaux et appliqués de ces technologies catalytiques, et le développement de nouveaux catalyseurs et concepts de réacteurs pour l'intensification des procédés. Il étudie en particulier les aspects liés aux applications de catalyseurs structurés et des réacteurs structurés. Pour ces études, il a reçu le prix national "Federchimica" en 1995. Plus récemment, il s'est concentré sur les technologies de post-traitement DeNOx pour les véhicules et un de ses articles sur ce domaine a reçu le "Glenn Award" de la Division "Fuel Chemistry" en 2005. Le Professeur TRONCONI est l'auteur ou le coauteur de plus de 190 publications

scientifiques dans des revues internationales ou des livres (ISI h-index = 37, plus de 4500 citations), et est l'inventeur de 9 brevets.

PRESIDENT DU JURY :

Professeur Philippe SAUTET : Le Professeur Philippe SAUTET est diplômé de l'École Polytechnique de Paris (1985), a obtenu sa thèse de doctorat en chimie théorique à l'Université de Paris Sud-Orsay (1989) et son HDR à l'Université de Lyon I (1994). En 1988, il intègre le CNRS et rejoint l'équipe de Bernard Bigot à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon. Il a été visiteur scientifique Lawrence Berkeley Laboratory en Californie (1991-1992). Il a également été professeur chargé de cours à l'École Polytechnique de 1993 à 2005 et directeur du Laboratoire de Chimie ENS-Lyon/CNRS de 2003 à 2010. Depuis 2007, il est directeur de l'Institut de Chimie de Lyon. Il a reçu le médaille de bronze du CNRS (1991), la médaille d'argent du CNRS (2007) et a été admis à l'Académie des Sciences en 2010. Le Professeur SAUTET est l'auteur de plus de 240 publications (ISI h-index = 47, plus de 7300 citations). Ses recherches sont centrées sur les aspects théoriques de la catalyse hétérogène, et plus particulièrement sur la théorie de la structure électronique à l'interface solide-gaz et sur la modélisation des étapes élémentaires des phénomènes catalytiques en termes de description des surfaces, d'interactions molécule-surface et de réactivité. Son activité couvre un large champ de méthodes théoriques comme la chimie quantique, les simulations de dynamique moléculaire et les méthodes de Monte Carlo.

EXAMINATEURS :

Professeur Jean-Loup FAULON : Le Professeur Jean-Loup FAULON est ingénieur informatique de l'ENSIIE (1985), a obtenu sa thèse de doctorat à l'École des Mines de Paris (1991) sur la "Prédiction, élucidation et modélisation moléculaire : Algorithmes et applications en géochimie" et son HDR à l'Université Louis Pasteur à Strasbourg (2007). Il a été post-doctorant à l'Université de Pennsylvanie (PennState) dans le département des Sciences de Matériaux (1991-1993). Il a ensuite rejoint les Sandia National Laboratories (Albuquerque, Nouveau Mexique et Livermore, Californie) où il travaille successivement dans les départements Conception Moléculaire Assistée par Ordinateur, Informatique en Biologie, et Biologie des Systèmes. En 2008, il rejoint le département de Biologie de l'Université d'Evry Val d'Essonne (UEVE) où il enseigne la bioinformatique et la modélisation moléculaire. En 2009, il est également chargé de mission au Génopole et devient directeur de l'Institut de Biologie Synthétique et Systémique (iSSB) en 2010. Le Professeur FAULON est l'auteur ou le coauteur de plus de 100 publications dans des revues scientifiques (ISI h-index = 23, plus de 1150

citations) et a écrit 6 chapitres d'ouvrages. Son travail de recherche est axé sur l'inférence et la conception de structures et réseaux chimiques et biologiques. Il a en particulier développé des logiciels pour l'inférence de structures de produits naturels (produits pétrolier, assemblage de séquences et pliage de protéines par exemple), l'inférence et la conception de réseaux de réactions (réseaux métaboliques, de transcription, et de protéines), l'apprentissage des relations structure-activité (SAR) et séquence-fonction, et la conception de nouvelles molécules et réseaux métaboliques.

Professeur Gilbert FROMENT : Le Professeur Gilbert FROMENT est diplômé en génie chimique (1953) de l'Université de Gand en Belgique, où il a également obtenu son doctorat (1957). Après des post-doctorats à l'Université de Darmstadt (Allemagne) et l'Université de Wisconsin (États-Unis), il a rejoint l'Université de Gand, où il est devenu professeur en 1968 après avoir créé le "Laboratorium voor Petrochemische Techniek". Après son Éméritat de l'Université de Gand en 1996, il a rejoint le département Génie Chimique de l'Université Texas A&M (États-Unis) en 1998, où il continue ses recherches. Il a également été professeur invité chargé de cours aux Universités de Louvain, Bruxelles, Amsterdam, Yale, Houston, Stanford et Buenos Aires. Parmi les distinctions qu'il a reçu sont le prestigieux prix "R.H. Wilhelm for Chemical Reaction Engineering" de l'AIChE en 1978, la première "Médaille Villermaux" de l'EFCE en 1999 et le prix "Neal R. Amundson Award for Excellence in Chemical Reaction Engineering" d'ISCRE en 2007. Depuis 1984, il est membre de l'Académie des Sciences de Belgique et en 1999, il a été admis à la "United States National Academy of Engineering (NAE)" en tant que "Foreign Associate". Il est également Doctor Honoris Causa du Technion à Haifa (Israel), de l'Universidad Nacional de Salta (Argentine) et de l'Université de Nancy – INPL (France). Le Professeur FROMENT a dirigé plus de 70 thèses de doctorat et a publié plus de 350 articles scientifiques dans des revues internationales (ISI h-index partiel = 48 (depuis 1975), plus de 9700 citations). Son livre intitulé "Chemical Reactor Analysis and Design" co-écrit avec K.B. Bischof est un des ouvrages de référence dans le génie de la réaction chimique. Ses travaux scientifiques sont centrés sur le génie de la réaction chimique appliqué à la transformation d'hydrocarbures dans l'industrie pétrolière et pétrochimique, plus particulièrement sur la modélisation cinétique et de réacteurs de procédés complexes tels que l'hydrocraquage, l'hydrotraitement, le craquage catalytique, le reformage catalytique, la transformation de méthanol en oléfines, l'alkylation acide solide et le craquage thermique pour la production d'oléfines. Dans ses travaux, il se base sur une approche fondamentale d'événements constitutifs ("single events"), un concept qu'il a lancé dans les années 80. Il a également largement contribué aux différents aspects de

la modélisation, et notamment à la prise en compte rigoureuse de la désactivation des catalyseurs.

Madame Gloria VENDRELL : Gloria VENDRELL a obtenu son diplôme de l'Universitat Autonoma de Barcelona en Espagne (1997) et son double diplôme d'Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs (IFP School) à Rueil Malmaison et l'Université McGill à Montréal en 1998. Elle a ensuite rejoint TOTAL en 1999 en tant qu'ingénieur recherche et développement produits. Depuis, elle a occupée plusieurs postes dans l'organisation, en particulier en assistance technique, en recherche polymères et en tant que responsable B2B Marketing Europe en polyéthylène pour les applications d'emballage flexible. Depuis 2009, Gloria VENDRELL est Chef de Projet Conversion Profonde au sein de la direction Stratégie et Recherche de la branche Raffinage et Chimie de TOTAL. Lors de sa carrière scientifique, Gloria VENDRELL a déposé 8 brevets dans le domaine des polymères et du raffinage. Elle a également fait des présentations à plusieurs symposia internationaux et a été conférencier invité à l'AFTP en 2007.

DIRECTEUR DE THESE :

Professeur Max KOLB : Le Professeur Max KOLB est diplômé en physique théorique de l'Ecole Polytéchnique Fédérale de Zurich en Suisse (1969). Il a ensuite travaillé pour McCullough Environmental Technologies à San Diego aux Etats Unis (1970). Puis il a fait ses études post-graduate et son doctorat en physique de la matière condensée au sujet "Groupe de renormalisation par la méthode de Monte Carlo" à l'Université de Californie aux Etats Unis (1979). Il a ensuite intégré le Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris-Sud, Orsay avec une bourse du Fonds National Suisse (1980) avant de travailler au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'Ecole Polytechnique à Palaiseau en tant que maître de recherche (1986). En 1988, Max KOLB a été nommé directeur de recherches au CNRS au Laboratoire de Chimie à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon. Il est l'auteur de plus de 100 publications (ISI h-index = 14, plus de 2200 citations). Ses recherches sont centrées sur la modélisation théoriques de la physique statistique à l'équilibre et hors d'équilibre, et plus particulièrement sur la théorie des transitions de phases et les phénomènes de croissance loin de l'équilibre, la modélisation de la cinétique de réaction en catalyse, et la structuration et la dynamique des macromolécules, notamment aux interfaces. Son activité couvre les méthodes analytiques tel que les calculs de type champs moyen ainsi que les méthodes numériques comme les simulations Monte Carlo et Dynamique Moléculaire.

CO-ENCADRANT DE THESE (PROMOTEUR) :

Dr. Jan VERSTRAETE : Jan VERSTRAETE est diplômé en génie chimique (1990) de l'Université de Gand en Belgique, où il a également fait son doctorat (1997) sur la modélisation cinétique du procédé de reformage catalytique. Il a rejoint IFP Énergies nouvelles en 1994, où il a d'abord travaillé sur la modélisation de divers procédés de raffinage, telles que le reformage catalytique, l'hydrotraitement de gazoles et le craquage catalytique en lit fluidisé. En 1996, il a rejoint l'équipe de projet FCC (craquage catalytique en lit fluidisé). Il a ensuite été nommé Chef de Projet en 1999, une position où il était responsable de l'organisation et de l'orientation technique des travaux de recherche et développement d'IFP Énergies nouvelles dans le domaine du FCC dans le cadre d'un partenariat avec TOTAL et Shaw - Stone & Webster. A partir de 2005, il a été nommé Chef de Projet Hydroconversion en lit bouillonnant et il a travaillé sur le développement de procédés de désasphaltage au solvant, de l'hydrotraitement directe de bruts et d'hydrotraitement de résidus en lit fixe. Dans ces procédés, un des volets de sa recherche concerne l'étude des impacts de la concentration et de la nature des asphaltènes sur les performances des procédés, ainsi que des moyens à mettre en œuvre pour réduire ces effets négatifs. En parallèle, il a continué des travaux de modélisation (hydrotraitement de résidus, hydrocraquage de distillats et hydroconversion de résidus sous vide) et des recherches plus fondamentales en modélisation compositionnelle et réactionnelle en co-encadrant plusieurs thèses et post-doctorants. Jan VERSTRAETE est l'auteur et le co-auteur de 29 publications référencées (ISI h-index = 8, 145 citations), de 2 chapitres de livres et de 14 brevets.

Remerciements

Les premières lignes de ce manuscrit sont dédiées à l'ensemble des personnes qui m'ont aidé et encouragé aux cours des trois années de thèse et, sans lesquels, ce travail n'aurait pu avoir lieu.

La présente thèse a été réalisée à IFP Énergies nouvelles à Solaize au sein de la direction "Conception Modélisation Procédés" et je tiens à remercier Monsieur Luc NOUGIER et Monsieur Jean-François JOLY, ainsi que l'ensemble de la direction pour leur accueil et leur confiance pour la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Max KOLB de l'École Normale Supérieure de Lyon, qui a accepté de diriger cette thèse. Son esprit scientifique, ses conseils et sa disponibilité ont été indispensables au bon achèvement de cette thèse.

Je remercie Messieurs Marc-Olivier COPPENS, Professeur à *University College London* et Enrico TRONCONI, Professeur au *Politecnico di Milano*, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Mes remerciements vont également à Messieurs Philippe SAUTET, Directeur de Recherches CNRS Lyon, Jean-Loup FAULON, Professeur à l'Université d'Evry, Gilbert FROMENT, Professeur à l'Université Texas A&M et à Madame Gloria VENDRELL, Responsable projet hydroconversion à TOTAL Raffinage & Marketing, qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Que Monsieur Jan VERSTRAETE, promoteur de cette thèse, trouve ici ma plus profonde reconnaissance et gratitude pour son encadrement. Les discussions quotidiennes, les conseils précieux et sa disponibilité m'ont été d'un grand secours tout au long de cette thèse. Il a su s'intéresser sans réserve à tous les domaines qui touchent cette thèse. Mes mots ne seront pas assez forts pour dire à quel point je suis ravi d'avoir travaillé avec lui. Son enthousiasme, son esprit scientifique, ainsi que ses qualités humaines ont été, pour moi, une source de motivation et inspiration. Je lui dirai encore une fois tout simplement, *heel hartelijk bedankt* ou *muito obrigado*.

Que Monsieur Damien HUDEBINE, Ingénieur de Recherche à l'IFP Énergies nouvelles, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements. Je suis très reconnaissant du temps qu'il a eu la gentillesse de me consacrer pour répondre à toutes mes questions pénibles, ainsi que d'avoir partagé avec moi son expérience et connaissances scientifiques et surtout informatiques.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Agustin TRUJILLO VAZQUEZ qui, par son travail de post-doctorat, a mis le sujet sur de bons rails. Son aide précieuse m'a été indispensable à la réussite de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance aux personnes qui, à un moment ou à un autre, m'ont aidé pour ces travaux de recherche. Parmi celles-ci, je tiens à citer tout particulièrement Messieurs Hugues DULOT, Denis GUILLAUME, João MARQUES, Victor COSTA, Jean-Marc SCHWEITZER, Didier PAVONE, Nicolas LALOUE et Mesdames Clementina LÓPEZ GARCÍA et Karine SURLA pour leur soutien, disponibilité et sympathie montrés tout au long de ce trois années de thèse.

J'adresse aussi mes plus grands remerciements à toutes les personnes que je rencontré à l'IFP Énergies nouvelles et qui m'ont soutenu tout le long de ma thèse, pour leur sympathie et amitié. Je suis particulièrement reconnaissant envers mes collèges thésards, Alberto SERVIA et Marc ELIA avec qui j'ai maintenu, depuis mon premier jour de thèse, une ambiance de soutien dans les bons moments et surtout dans les moments les plus difficiles. Je remercie aussi Susana, Akira, Nuno, Mahdi, Maria, Rim, Sofia, Maïte et tant d'autres collèges thésards, stagiaires, ainsi que mes collèges de l'équipe de football de l'ALSIP pour leur sympathie et amitié.

Je souhaite également exprimer toute ma reconnaissance à Valérie DURAND pour son encouragement constant, sa contribution à ce travail comme correctrice de français et sa patience immense durant ces années de thèse. Elle a été pour moi une source de stabilité et de réconfort qui m'a permis de boucler cette dernière étape de ma formation scientifique dans les meilleures conditions.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis de longue date pour leur soutien constant, en particulier mes grands-parents Domingos et Gertrudes qui ont fait des sacrifices tout au long de ma vie afin de créer les meilleures conditions pour accomplir mes rêves.

À minha familia, em especial Domingos e Gertrudes,
a quem eu fiz muita falta.

Aos meus amigos
e à minha «cara-metade», Valérie

Résumé

Une nouvelle méthodologie de modélisation cinétique des procédés de raffinage traitant les charges lourdes a été développée. Elle modélise, au niveau moléculaire, la composition de la charge et les réactions mises en œuvre dans le procédé.

La composition de la charge est modélisée à travers un mélange de molécules dont les propriétés sont proches de celles de la charge. Le mélange de molécules est généré par une méthode de reconstruction moléculaire en deux étapes. Dans la première étape, les molécules sont créées par assemblage de blocs structuraux de manière stochastique. Dans la deuxième étape, les fractions molaires sont ajustées en maximisant un critère d'entropie d'information.

Le procédé de raffinage est ensuite simulé en appliquant, réaction par réaction, ses principales transformations sur le mélange de molécules, à l'aide d'un algorithme de Monte Carlo.

Cette méthodologie est appliquée à deux cas particuliers : l'hydrotraitement de gazoles et l'hydroconversion de résidus sous vide (RSV). Pour le premier cas, les propriétés globales de l'effluent sont bien prédites, ainsi que certaines propriétés moléculaires qui ne sont pas accessibles dans les modèles traditionnels. Pour l'hydroconversion de RSV, dont la structure moléculaire est nettement plus complexe, la conversion des coupes lourdes est correctement reproduite. Par contre, la prédiction des rendements en coupes légères et de la performance en désulfuration est moins précise. Pour les améliorer, il faut d'une part inclure de nouvelles réactions d'ouverture de cycle et d'autre part mieux représenter la charge en tenant compte des informations moléculaires issues des analyses des coupes de l'effluent.

Abstract

In the present PhD thesis, a novel methodology for the kinetic modelling of heavy oil refining processes is developed. The methodology models both the feedstock composition and the process reactions at a molecular level.

The composition modelling consists of generating a set of molecules whose properties are close to those obtained from the process feedstock analyses. The set of molecules is generated by a two-step molecular reconstruction algorithm. In the first step, an equimolar set of molecules is built by assembling structural blocks in a stochastic manner. In the second step, the mole fractions of the molecules are adjusted by maximizing an information entropy criterion.

The refining process is then simulated by applying, step by step, its main reactions to the set of molecules, by a Monte Carlo method.

This methodology has been applied to two refining processes: The hydrotreating (HDT) of Light Cycle Oil (LCO) gas oils and the hydroconversion of vacuum residues (VR). For the HDT of LCO gas oils, the overall properties of the effluent are well predicted. The methodology is also able to predict molecular properties of the effluent that are not accessible from traditional kinetic models. For the hydroconversion of VR, which have more complex molecules than LCO gas oils, the conversion of heavy fractions is correctly predicted. However, the results for the composition of lighter fractions and the desulfurization yield are less accurate. To improve them, one must on one hand include new ring opening reactions and on the other hand refine the feedstock representation by using additional molecular information from the analyses of the process effluents.

Contributions scientifiques

Articles :

- ***Molecular representation of petroleum fractions and molecule-based kinetic modelling by Monte-Carlo methods***, L. Pereira de Oliveira, J.J Verstraete and M. Kolb, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuels Chem., 2012, 57(2), 982
- ***A Monte-Carlo modelling methodology for simulation of hydrotreating processes,*** L. Pereira de Oliveira, J.J Verstraete and M. Kolb, Chemical Engineering Journal, 2012, 207/208, 94.
- ***Molecular reconstruction of petroleum fractions: Application to various vacuum residues***, L. Pereira de Oliveira, A. Trujillo Vazquez, J.J Verstraete and M. Kolb, Energy & Fuels, 2013. (Publié - *DOI : 10.1021/ef300768u)*
- ***Development of a general modelling methodology for vacuum residue hydroconversion,*** L. Pereira de Oliveira, J.J Verstraete and M. Kolb, Oil & Gas Science and Technology – Revue IFP Energies Nouvelles, 2013. (accepté)
- ***Molecule-based kinetic modeling by Monte-Carlo methods for heavy petroleum conversion***, L. Pereira de Oliveira, J.J Verstraete and M. Kolb, Science China Chemistry, 2013. (accepté)
- ***Simulating Vacuum Residue Hydroconversion By Means Of Monte-Carlo Techniques***, L. Pereira de Oliveira, J.J Verstraete and M. Kolb, Catalysis Today, 2013. (accepté)
- ***Représentation moléculaire de coupes pétrolières et modélisation par Monte-Carlo cinétique de procédés de raffinage***, L. Pereira de Oliveira, A. Trujillo Vazquez, J.J Verstraete and M. Kolb, Récents Progrès en Génie des Procédés, 2011, 101.
- ***Coupling of molecular reconstruction and complex reactor models: Application to residue hydrotreating***, V. Costa, L. Pereira de Oliveira, A. Trujillo Vazquez, J.J Verstraete, Oil & Gas Science and Technology – Revue IFP Energies Nouvelles. (soumis)

Communications orales :

- ***Monte-Carlo Approaches for the Kinetic Modeling of Complex Mixtures: Application to Hydroprocessing***, International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions - ISAHOF, 9-14 juin 2013, Acapulco (Mexique) (Conférence invité).

- ***Molecule-based kinetic modeling by Monte-Carlo methods for heavy petroleum conversion***, International Conference on Chemistry of Heavy Petroleum Fractions and Its Impacts on Refining Processes, 23-25 octobre 2012, Beijing (Chine) (Conférence invité).
- ***A Monte-Carlo modeling methodology for simulation of hydrotreating processes***, International Symposia on Chemical Reaction Engineering – ISCRE-22, 2-5 septembre 2012, Maastricht (Pays-Bas) (Conférence invité).
- ***Molecular representation of petroleum fractions and molecule-based kinetic modelling by Monte-Carlo methods***, Fall Meeting of the American Chemical Society (ACS), 19-23 août 2012, Philadelphia (États-Unis).
- ***Modeling of vacuum residue conversion***, Multiscale approaches for process innovation - MAPI, 25-27 janvier 2012, Lyon (France).
- ***Modélisation cinétique de procédés de raffinage: Application à l'hydroconversion de résidus sous vide***, Journée Scientifique du Codegepra, 20 octobre 2010, Grenoble (France).
- ***Modeling of Athabasca Vacuum Residue Conversion***, International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering - IMCCRE, 6-10 juin 2010, Ixtapa-Zihuatanejo (Mexique).
- ***Molecular Reconstruction of Heavy Petroleum Residue Fractions***, 2010 AIChE Spring Meeting, 21-25 mars 2010, San Antonio (États-Unis).

Communications par affiches :

- ***Molecule-based kinetic Monte-Carlo modeling of hydrotreating processes applied to Light Cycle Oil gas oils***, March Meeting of the American Physical Society, Baltimore (États-Unis), 2013.
- ***Two-step molecular reconstruction algorithm of heavy petroleum fractions***, 13th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling - PetroPhase, St. Petersburg Beach (États-Unis), 2012.
- ***A Monte-Carlo modelling methodology for simulation of hydrotreating processes***, Multiscale approaches for process innovation - MAPI, 25-27 janvier 2012, Lyon (France).
- ***Représentation moléculaire de coupes pétrolières et modélisation par Monte-Carlo cinétique de procédés de raffinage***, XIII congrès Société Française de génie des procédés (SFGP), 29 novembre – 1 décembre 2011, Lille (France).

Table des matières

Glossaire

BT	Benzothiophène
C	Carbone
c_j	Constante cinétique stochastique de la réaction j
CME	Chemical Master Equation
DI	Diaromatiques
DSV	Distillats sous vide
DBT	Dibenzothiophène
EDO	Équation différentielle ordinaire
FCC	Fluid catalytic cracking
GC	Gas Chromatography
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry
H	Hydrogène
HDA	Hydrogénation des aromatiques
HDN	hydrodésazotation
HDS	Hydrodésulfuration
HDT	Hydrotraitement
k_j	Constante cinétique déterministe de la réaction j
LCO	Light Cycle Oil
LFER	Linear Free Energy Relationships
MTHS	Molecular Type and Homologous Series
MONO	Monoaromatiques
MM	Masse molaire
N	Azote
O	oxygène
ppm	Partie par million
QSAR	Quantitative Structure-Activity Relationships
QS/RC	Quantitative Structure/ Reactivity Correlations
RME	Reconstruction par maximisation d'entropie
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMN ^{1}H	Résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène
RMN ^{13}C	Résonance magnétique nucléaire du carbone
RS	Reconstruction stochastique
RS/RME	Reconstruction stochastique et Reconstruction par maximisation d'entropie
S	Soufre
RSV	Résidu sous vide
SARA	Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes
SAT	Saturés

SOL	Structure Oriented Lumping
SSA	Stochastic Simulation Algorithm
TRI	Triaromatiques
TRI +	Triaromatiques et plus
VVH	Vitesse volumique horaire

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, le monde a assisté à la croissance du secteur des transports et par conséquent de la demande en combustibles dérivés du pétrole **[Alazard-Toux, 2011]**. De toute évidence, dans les années à venir, cette croissance ne se ralentira pas, du fait du développement des économies émergentes comme la Chine et l'Inde, où leur besoin de mobilité est en constante augmentation. Néanmoins, cette tendance est contrariée par l'alourdissement des pétroles bruts sur le marché **[EIA, 2011]** et donc par une diminution du rendement direct en carburants. Face à la dégradation de la qualité du pétrole brut, les raffineurs sont contraints d'augmenter la conversion des coupes lourdes en produits valorisables tels que l'essence et le gazole. Dans ce contexte, le développement et l'optimisation des procédés de conversion des coupes pétrolières lourdes est devenu un axe de recherche prioritaire pour l'industrie du pétrole. Or, pour optimiser les procédés, il est primordial de disposer de modèles cinétiques détaillés qui sont des outils indispensables pour une meilleure compréhension des réactions concernées, ainsi que pour la prédiction précise des performances d'un procédé de raffinage.

Les procédés de conversion de coupes lourdes, comme l'hydroconversion des résidus sous vide ou le craquage catalytique, sont fondés sur la dégradation des molécules par des réactions de craquage thermo-catalytiques à haute sévérité. Le terme "coupe lourde" définit toutes les fractions du pétrole dont les composés ont un point d'ébullition supérieur à 360°C, c'est-à-dire toutes les fractions pétrolières obtenues du résidu atmosphérique par des techniques de fractionnement (distillation, extraction, etc). La coupe lourde est un mélange qui contient un nombre très important molécules différentes. Ces molécules sont constituées majoritairement de carbone et d'hydrogène, mais ils contiennent également des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Certains métaux, comme le nickel et le vanadium, sont également présents **[Boduszynski, 1987]**.

En raison de la complexité des coupes lourdes, les techniques analytiques disponibles aujourd'hui ne permettent seulement d'obtenir que des propriétés moyennes de ces coupes. La composition moléculaire des coupes lourdes est donc inconnue.

La difficulté à caractériser précisément les coupes lourdes, rend difficile la prédiction des performances des procédés de raffinage traitant ces coupes. La plupart du temps, les modèles de prédiction passent par des techniques de regroupements de molécules qui utilisent des schémas réactionnels simplifiés où les molécules sont regroupées selon leurs propriétés globales, tel que le point d'ébullition ou la polarité. L'information moléculaire, comme le type d'atomes, le type de cycles et la longueur de chaînes, est donc cachée à l'intérieur de chaque regroupement. De ce fait, les modèles de regroupement sont spécifiques à la nature de la charge du procédé ce qui limite considérablement leur domaine d'application. Or, les produits pétroliers sont aujourd'hui soumis à des contraintes

environnementales et de qualités très contraignantes. Par exemple, le gazole consommé en Europe ne peut contenir plus de 10 ppm de soufre. Les modèles cinétiques doivent donc être capables de prédire les performances des procédés au niveau moléculaire. Dans ce contexte, les modèles de regroupement semblent avoir atteint leurs limites d'utilisation pour une modélisation cinétique.

Les limitations des modèles de regroupement ont motivé le développement de modèles cinétiques plus fondamentaux et plus détaillés, comme les modèles mécanistiques et moléculaires. En dehors des inconvénients spécifiques à chaque type de modèle, ces nouveaux modèles ont en commun la nécessité d'avoir une connaissance très précise de la composition moléculaire des coupes pétrolières.

Or, comme nous l'avons mentionné précédemment, ces informations ne sont pas disponibles dans le cas des coupes lourdes à cause des limitations des techniques analytiques actuelles. Il faut donc trouver d'autres moyens de caractérisation. C'est précisément un des objectifs de cette thèse qui développe une méthodologie de modélisation cinétique de procédés de raffinage traitant les charges lourdes par une description plus détaillée de la charge lourde que celle généralement donnée par les modèles de regroupement utilisés aujourd'hui. Cette méthodologie vise donc à contourner à la fois les limitations existantes au niveau de la caractérisation de la coupe pétrolière, mais aussi à simuler les réactions mises en œuvre dans le procédé.

La méthodologie développée dans la thèse est schématisée dans la Figure 1 et s'organise autour de deux étapes successives.

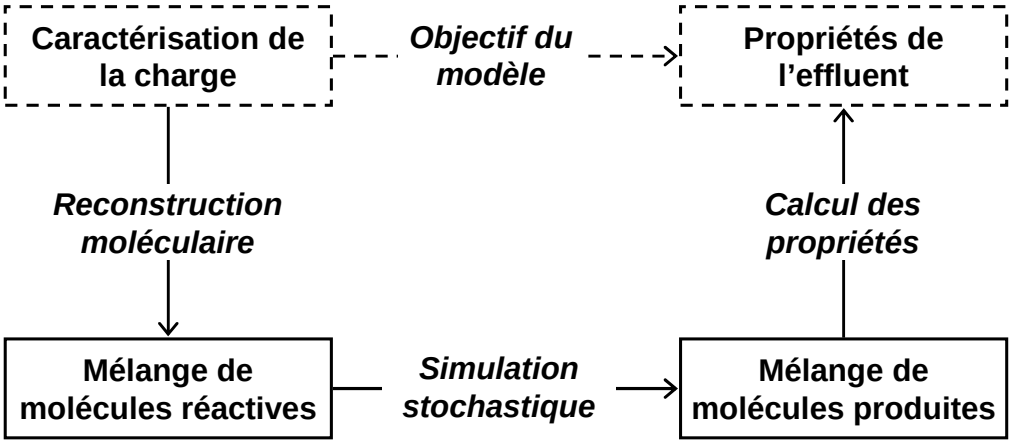


Figure 1. Représentation schématique de la méthodologie de modélisation cinétique proposée dans cette thèse.

La première étape crée un mélange de molécules dont les propriétés sont proches des caractéristiques de la charge. Ce mélange de molécules est généré par une méthode de reconstruction moléculaire, dénommée "méthode de couplage RS/RME". Cette méthode

génère d'abord un mélange de molécules à l'aide d'un ensemble de distributions de probabilité d'attributs moléculaires et puis les fractions molaires des molécules sont ajustées selon un critère mathématique pour améliorer les propriétés du mélange. Lors de la deuxième étape, les réactions chimiques du procédé sont simulées sur le mélange de molécules généré à l'étape précédente par une approche stochastique, nommée cinétique stochastique (*SSA - Stochastic Simulation Algorithm*). Cette méthode identifie, à chaque instant de temps, l'ensemble des réactions possibles et puis elle sélectionne celle à exécuter selon un critère de probabilité.

Ce manuscrit se divise en six chapitres. Puisque la thèse a un lien étroit avec le domaine du pétrole, le chapitre I présente quelques concepts généraux sur le pétrole, notamment sur la composition du pétrole brut et des coupes pétrolières, les techniques de caractérisation analytique et les procédés de raffinage. Le chapitre II propose une étude bibliographique sur la modélisation de procédés de raffinage et présente les méthodes de reconstruction moléculaire et de simulation des réactions afin de justifier la structure de la méthodologie proposée. Les deux étapes de la méthodologie développées dans la thèse sont décrites en détail dans les chapitres III et IV respectivement. Les chapitres V et VI présentent l'application et l'intérêt de la méthodologie proposée aux procédés d'hydrotraitement de gazoles *Light Cycle Oil* (LCO) et d'hydroconversion de résidu sous vide (RSV).

Références

[Alazard-Toux, 2011] Alazard-Toux, N., "*Hevy Crude oils in the perspective of world oil demand*", Heavy Crude Oil - From Geology to Upgrading an Overview, A.Y. Huc (Ed.), 1st ed., Editions Technip, Paris, 2011, Chap. 1.

[Boduszynski, 1987] Boduszynski, M.M., *"Composition of heavy petroleums. 1. Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400.degree.F (760.degree.C)"*, Energy & Fuels, 1(1), 2–11, 1987.

[EIA, 2011] *"Percentages of Total Imported Crude Oil by API Gravity"*, 2011, Disponible sur : *http://www.eia.gov/dnav/pet/pet_pri_ipct_k_m.htm*.

Chapitre I - Généralités

Plan du chapitre

L'objectif de cette thèse est de développer une méthodologie de modélisation cinétique des procédés de raffinage de coupes lourdes du pétrole. Étant donné le lien étroit entre la thèse et le domaine pétrolier, il est essentiel d'introduire quelques concepts généraux sur le pétrole et le raffinage.

Le but de ce chapitre est donc d'introduire les concepts pétroliers qui seront rencontrés au cours de ce manuscrit à travers trois sections. La première section est dédiée à la description et la composition du pétrole brut et des coupes pétrolières. La caractérisation analytique est évoquée dans la deuxième section, tandis que le raffinage du pétrole sera abordé dans la dernière section.

I.1 Pétrole brut et coupes pétrolières

I.1.1 Description générale du pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange extrêmement complexe de plusieurs millions de molécules différentes. Ces molécules sont principalement des hydrocarbures, autrement dit des composés qui ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Néanmoins, les molécules pétrolières peuvent également contenir des hétéroatomes, comme le soufre, azote et oxygène, ainsi que certains métaux, comme le nickel et le vanadium. La proportion de chaque élément, surtout des hétéroatomes et métaux, dépend fréquemment de l'origine géographique du gisement de pétrole, comme illustré par les exemples de pétroles bruts du Tableau I-1. En dehors de la variété de la composition élémentaire, les molécules pétrolières ont aussi des masses molaires très diverses pouvant varier entre 16 g/mol de la molécule de méthane et plus de 10000 g/mol pour les molécules asphalténiques.

Tableau I-1. Composition élémentaire et densité à 15°C de quelques pétroles bruts **[HPI Crude Assay, 2010]**

		Brent	Oural	Maya	Athabasca
Origine géographique		Royaume-Uni	Russie	Mexique	Canada
Carbone[‡]	(% poids)	86.1	85.8	84.7	83.9
Hydrogène	(% poids)	13.4	12.6	11.6	10.8
Soufre	(% poids)	0.4	1.4	3.4	4.8
Azote	(ppm)	948	2050	3811	4775
Métaux	(ppm)	17.3	75.8	334.5	198.8
Densité à 15°C	g/cm^3	0.833	0.869	0.927	1.011

[‡] Calculée par différence

Les pétroles bruts sont fréquemment classés en quatre familles selon leur densité à 15°C : **[Wauquier, 1994]**

- Bruts légers : d < 0.825 g/cm^3
- Bruts moyens : 0.825 < d < 0.875 g/cm^3
- Bruts lourds : 0.875 < d < 1.000 g/cm^3
- Bruts extra lourds : d > 1.000 g/cm^3

I.1.2 Description générale des coupes pétrolières

Lorsque le pétrole brut est soumis au processus de raffinage, il est séparé en plusieurs sous-mélanges dénommés coupes pétrolières. Les coupes pétrolières sont traditionnellement caractérisées par un intervalle de distillation, exprimé en température d'ébullition normale ou en nombre d'atomes de carbone équivalent des paraffines. La Figure I-1 donne les principales coupes pétrolières obtenues dans les raffineries avec leurs frontières typiques au niveau du nombre d'atomes de carbone et de la température d'ébullition, aussi appelée points de coupe.

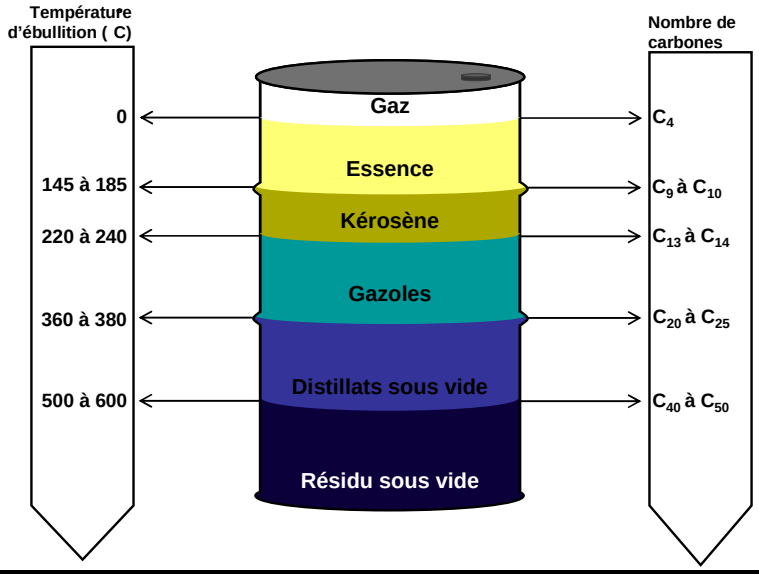


Figure I-1. Les principales coupes pétrolières avec leur intervalle de température d'ébullition et de nombre d'atomes de carbone équivalent de paraffines. **[Wauquier, 1994]**

Le gaz et l'essence sont les coupes légères du pétrole. Leurs points de coupe supérieurs sont respectivement 0°C et 145-185°C et leurs molécules contiennent entre 1 à 4 et entre 5 à 10 atomes de carbone. Le kérosène et les gazoles correspondent aux coupes dites intermédiaires. Le kérosène est obtenu à un point de coupe de 220 à 240°C et la taille de leurs molécules varie entre C_9-C_{10} à C_{13}-C_{14}. La température d'ébullition finale des gazoles est typiquement 360 à 380°C et leurs molécules ont 25 atomes de carbone au plus.

Enfin, les deux dernières coupes sont appelés coupes lourdes et sont normalement récupérés en fond de la colonne de distillation atmosphérique (cf. section I.3.2.1). Les

distillats sous vide ou DSV contiennent les molécules avec un point d'ébullition entre 360-380°C et 500-600°C et un nombre d'atomes de carbone qui varie entre C_{25} et C_{40}-C_{50}. Le résidu sous vide correspond à la fraction la plus lourde du pétrole et est composé de molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 500-600°C et un nombre d'atomes de carbone supérieur à C_{40}-C_{50}.

Les coupes pétrolières possèdent des caractéristiques différentes selon l'origine du pétrole brut et de l'étape de raffinage dont elles sont issues. Par exemple, les gazoles dits *Straight Run* obtenus de la distillation atmosphérique (cf. section I.3.2.1) contiennent normalement une haute teneur en paraffines et une basse teneur en aromatiques, tandis que l'inverse est observé dans le cas des gazoles *Light Cycle Oil (LCO)* qui sont issus du procédé de craquage catalytique (cf. section I.3.4.2).

La proportion de chaque coupe pétrolière dans les pétroles bruts, aussi appelée structure de rendement, dépend fortement de l'origine du pétrole, comme illustré dans la Figure I-2. Néanmoins, il est possible de remarquer une relation entre les structures de rendements et la densité des pétroles bruts lorsqu'on croise les données du Tableau I-1 avec celles de la Figure I-2. Plus la proportion en coupes lourdes est importante et plus la valeur de densité est haute. Le même type de relation est observé avec la teneur en hétéroatomes et en métaux ce qui est attendu car ces éléments se trouvent généralement sur les coupes lourdes.

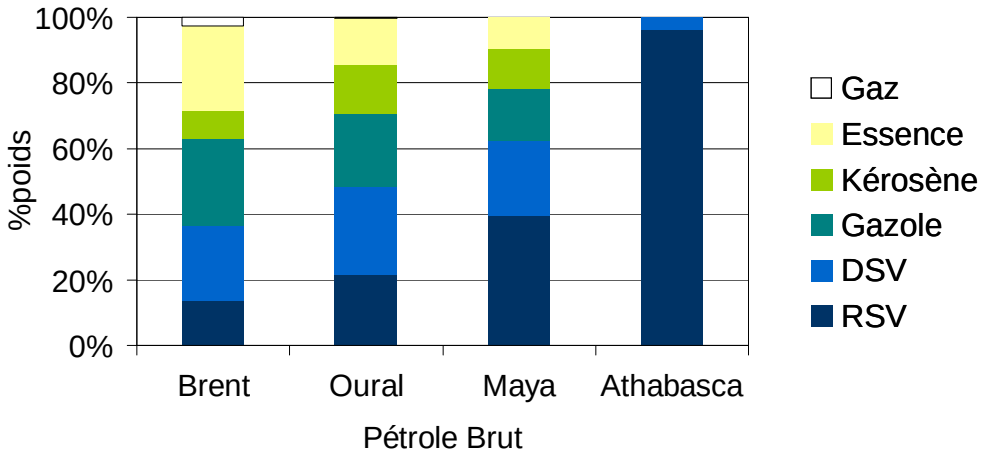


Figure I-2. Structure de rendements en coupes pétrolières de quelques pétroles bruts **[HPI Crude Assay, 2010]**.

I.1.3 Composition chimique

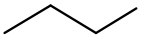
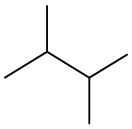
I.1.3.1 Les hydrocarbures

Les hydrocarbures, au sens strict, sont des molécules organiques contenant exclusivement des atomes de carbone et hydrogène. Ces molécules constituent la majeure partie des bruts et des coupes pétrolières. Dans le domaine pétrolier, les hydrocarbures sont fréquemment classés en quatre familles chimiques selon leur structure moléculaire : paraffines ; naphtènes ; oléfines ; aromatiques **[Wauquier, 1994]**.

I.1.3.1.1 Les paraffines

Le terme paraffine désigne les molécules qui sont classiquement nommées hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcanes. Les paraffines sont un enchaînement non-cyclique d'atomes de carbone liés exclusivement par des liaisons simples. Chaque atome de carbone est toujours lié à quatre autres atomes (soit carbone, soit hydrogène). Leur formule chimique générale est C_nH_{2n+2}. La chaîne des paraffines peut être soit linéaire, soit ramifiée. Dans le premier cas, la molécule est appelée paraffine normale ou n-paraffine, tandis que pour le deuxième cas on parle de paraffines ramifiées ou isoparaffines. Le Tableau I-2 donne quelques exemples de paraffines qui peuvent être rencontrées dans un pétrole brut.

Tableau I-2. Exemple de quelques paraffines avec leur formule chimique et structure.

Nom	Formule chimique	Structure moléculaire[§]	Nom	Formule chimique	Structure moléculaire[§]
méthane	CH_4		isobutane	C_4H_{10}	
propane	C_3H_8		n-hexane	C_6H_{14}	
n-butane	C_4H_{10}		2,3- diméthylbutane	C_6H_{14}	

[§] Pour alléger la formule, les atomes d'hydrogène ont été omis

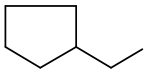
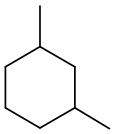
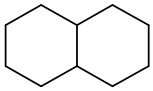
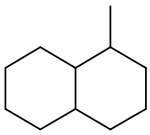
I.1.3.1.2 Les naphtènes

Les naphtènes, traditionnellement dénommées cycloalcanes, sont des hydrocarbures saturés comprenant au moins une structure cyclique. Dans le pétrole brut, les structures cycliques les plus souvent rencontrées sont celles à cinq atomes, comme le cyclopentane, ou à six atomes, comme le cyclohexane. Toutes les molécules naphténiques sont dérivées de ces deux structures par :

- Addition de chaînes paraffiniques latérales (ex : éthylcyclopentane).
- Fusion de plusieurs cycliques saturés (ex : décaline).

La formule chimique générale des naphtènes est $C_nH_{2(n-c+1)}$, où c représente le nombre de cycles dans la molécule. Le Tableau I-3 montre quelques exemples de molécules naphténiques rencontrées dans le pétrole brut.

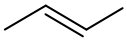
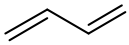
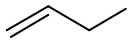
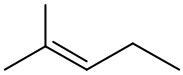
Tableau I-3. Exemple de quelques naphtènes avec leur formule chimique et structure.

Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§	Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§
cyclopentane	C_5H_{10}		éthylcyclopentane	C_7H_{14}	
cyclohexane	C_6H_{12}		1,3-diméthyl cyclohexane	C_8H_{16}	
décaline	$C_{10}H_{18}$		α-méthyldécaline	$C_{11}H_{20}$	

I.1.3.1.3 Les oléfines

Les oléfines, traditionnellement dénommées alcènes, sont des hydrocarbures aliphatiques insaturées qui possèdent une ou plusieurs double liaisons carbone-carbone insaturées. Comme les paraffines, les oléfines peuvent être structurées soit en chaîne linéaire, dénommées oléfines normales, soit en chaîne ramifiée, dénommées isooléfines. Les oléfines ne se rencontrent pas ou très peu à l'état naturel dans les pétroles bruts de par la importante réactivité des double liaisons. Par contre, lorsque le pétrole est soumis aux procédés de raffinage, surtout les procédés en absence d'hydrogène, ce type des molécules peuvent se former. La formule chimique générale des oléfines est $C_nH_{2(n-d+1)}$, où d représente le nombre de double liaisons dans la molécule. Le Tableau I-4 donne quelques exemples de molécules oléfiniques rencontrées dans les coupes pétrolières.

Tableau I-4. Exemple de quelques oléfines avec leur formule chimique et structure.

Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§	Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§
éthylène ou éthène	C_2H_4		trans- but-2-ène	C_4H_8	
propylène ou propène	C_3H_6		buta-1,3-diène	C_4H_6	
but-1-ène	C_4H_8		2-méthylpent-2-ène	C_6H_{12}	

I.1.3.1.4 Les aromatiques

Les aromatiques sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturées qui contiennent au moins une structure benzénique. Cette structure cyclique est composée de six atomes de carbone reliés entre eux par six liaisons intermédiaires entre la simple et la double liaison issues de 3 doubles liaisons conjuguées. Cette conjugaison dans un cycle à 6 atomes le rend extrêmement stable. Les autres structures aromatiques peuvent donc se dériver à partir de la structure benzénique par :

- Addition de chaînes paraffiniques latérales (ex : éthylbenzène).
- Jonction entre deux cycles benzéniques (ex : biphényle)
- Fusion de cycles benzéniques (ex : naphtalène).
- Fusion de cycles saturés (ex : tétraline).

La formule chimique générale des aromatiques dépend fortement de leur dérivation par rapport à la structure benzénique de base. Pour les alkyles benzènes, la formule chimique générale est C_nH_{2n-6}, Les autres monoaromatiques contenant des cycles naphténiques ont comme formule brute $C_nH_{2(n-c)-6}$, où c représente le nombre de cycles naphténiques dans la molécule. Pour les diaromatiques de type biphényle alkylé ont comme formule brute C_nH_{2n-14}, tandis que la formule chimique générale est C_nH_{2n-12} pour les diaromatiques alkylés avec deux cycles benzéniques fusionnés. Le Tableau I-5 montre quelques exemples de molécules naphténiques rencontrées dans des coupes pétrolières.

Tableau I-5. Exemple de quelques aromatiques avec leur formule chimique et structure.

Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§	Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§
benzène	C_6H_6		biphényle	$C_{12}H_{10}$	
éthylbenzène	C_8H_{10}		naphtalène	$C_{10}H_8$	
m-xylène ou 1,3-diméthylbenzène	C_8H_{10}		tétraline	$C_{10}H_{12}$	

I.1.3.1.5 Les autres hydrocarbures

En plus des paraffines, naphtènes, oléfines et aromatiques, il est possible de trouver dans les mélanges pétroliers d'autres hydrocarbures insaturés, en particulier des cyclo-oléfines et des alcynes. Les cyclooléfines possèdent une ou plusieurs double liaisons carbone-carbone sous forme cyclique, tandis que les alcynes sont des hydrocarbures aliphatiques contenant des triples liaisons carbone-carbone. Comme les oléfines, ces composés sont très réactifs. C'est pourquoi ils ne sont pas détectés dans les pétroles bruts et leurs teneurs dans les coupes pétrolières sont très faibles. Le Tableau I-6 montre quelques exemples de ces molécules rencontrées dans les coupes pétrolières.

Tableau I-6. Exemple de quelques hydrocarbures insaturés avec leur formule chimique et structure.

Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§	Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§
but-2-yne	C_4H_6		cyclopentène	C_5H_8	

I.1.3.2 Les composés hétéroatomiques

Les composés hétéroatomiques sont ceux qui, en dehors des atomes de carbone et d'hydrogène, sont constitués par des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Ces hétéroatomes se trouvent sous forme de fonctions chimiques telles que les sulfures, amines, alcools, acides carboxyles. Les métaux, comme le nickel et le vanadium, sont un autre type d'hétéroatome qui peut être présent dans les coupes pétrolières. Les composés hétéroatomiques sont généralement considérés en raffinage comme des impuretés à éliminer.

I.1.3.2.1 Les composés soufrés

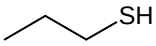
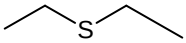
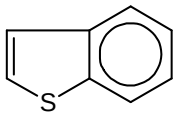
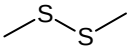
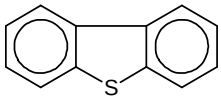
Le soufre est généralement l'hétéroélément le plus répandu dans le pétrole brut et les coupes pétrolières. Cet atome peut se trouver soit sous forme inorganique, par exemple soufre élémentaire, sulfure de dihydrogène (H_2S), soit intégré dans des molécules organiques. Dans les molécules organiques, le soufre peut être présent sous forme de trois structures différentes : mercaptans, sulfures et thiophènes.

Les mercaptans, aussi appelé thiols, sont des molécules dont une chaîne hydrocarbonée possède un groupe –SH comme atome terminal de la chaîne alkyle ou d'une paraffine (ex : propanethiol). Ces composés sont principalement détectés dans les coupes pétrolières les plus légères, autrement dit sur des molécules avec un bas point d'ébullition.

Les sulfures sont également des molécules possédant des chaînes hydrocarbonées avec un ou plusieurs atomes de soufre à l'intérieur de la chaîne. Dans cette structure, on distingue les sulfures, disulfures et polysulfures selon le nombre d'atomes de soufre reliés en série. Dans le cas des sulfures, les atomes de soufre s'intercalent dans la chaîne (ex : diéthylsulfure). Par contre, lorsque qu'un d'atomes de soufre est relié à un ou deux autres soufres le composé est appelé disulfure et polysulfure, respectivement (ex : diméthyldisulfure). Comme les mercaptans, ces composés sont détectés plus fréquemment dans les coupes légères.

Enfin, les thiophènes sont des composés dérivés de la molécule de thiophène. Le thiophène est une molécule cyclique à cinq atomes avec un atome de soufre, quatre atomes de carbone et deux double liaisons. Elle possède des propriétés proches de celles des hydrocarbures aromatiques grâce à la présence de l'atome de soufre. En effet, la conjugaison des électrons des deux doubles liaisons et le doublet de l'atome de soufre permet de créer une orbitale moléculaire très stable, comme pour les aromatiques. C'est pourquoi les soufres thiophéniques sont plus difficiles à éliminer. De par leur point d'ébullition, ces molécules se trouvent généralement dans les coupes moyennes et lourdes. Quelques exemples de composés soufrés rencontrés dans les pétroles bruts et dans les coupes pétrolières sont illustrés dans le Tableau I-7.

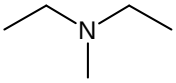
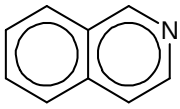
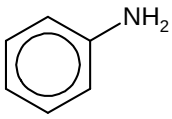
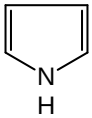
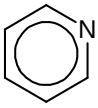
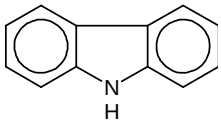
Tableau I-7. Exemple de quelques composés soufrés avec leur formule chimique et structure.

Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§	Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§
propanethiol	C_3H_8S		thiophène	C_4H_4S	
diéthylsulfure	$C_4H_{10}S$		benzothiophène	C_8H_6S	
diméthyldisulfure	$C_2H_6S_2$		dibenzothiophène	$C_{12}H_8S$	

I.1.3.2.2 Les composés azotés

Les composés azotés sont présents dans une proportion plus faible que les composés soufrés. L'azote se trouve essentiellement dans les fractions lourdes du pétrole brut sous forme de deux structures cycliques : pyrrole et pyridine. Le pyrrole est une structure cyclique analogue au thiophène, mais elle contient un groupe NH à la place de l'atome de soufre. La pyridine est une structure cyclique aromatique constituée par cinq atomes de carbone et un atome d'azote. Ces deux structures confèrent des caractéristiques différentes aux molécules. Les molécules dérivées de la pyridine ont un caractère basique, tandis que les dérivés du pyrrole sont plutôt neutres. Il est aussi possible trouver des structures non-cycliques, comme les amines ($R–NH_2$; R–NH–R' ; $(R)_3–N$) ou les anilines, mais en très faible quantité. Le Tableau I-8 donne quelques exemples de composés azotés rencontrés dans le pétrole brut et dans les coupes pétrolières.

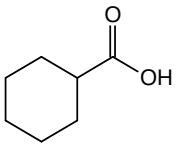
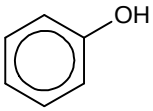
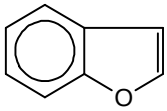
Tableau I-8. Exemple de quelques composés azotés avec leur formule chimique et structure.

Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§	Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§
diéthylméthylamine	$C_5H_{13}N$		quinoléine	C_9H_7N	
aniline	C_6H_7N		pyrrole	C_4H_5N	
pyridine	C_5H_5N		carbazole	$C_{12}H_9N$	

I.1.3.2.3 Les composés oxygénés

Bien moins abondant que les autres deux hétéroatomes, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable, étant notamment responsable de l'acidité des pétroles. Les composés oxygènes les plus courants sont dérivés de l'acide naphténique et le phénol. Le premier est un acide carboxylique (R–COOH) avec un cycle saturé comme substituant hydrocarboné (R), tandis que le phénol est un alcool formé à partir de la substitution d'un hydrogène d'un cycle aromatique par un groupe hydroxyle (R–OH). Toutefois, l'oxygène peut être aussi se trouver soit sous forme des autres structures non-cycliques, comme les éthers (R–O–R'), les cétones (R–CO–R'), les aldéhydes (R–CHO) ou les esters (R–COO–R'), soit intégré dans une structure dérivée du furane. Le furane est un composé cyclique oxygéné analogue au thiophène et au pyrrole. Le Tableau I-9 illustre quelques exemples de composés oxygénés rencontrés dans le pétrole brut et les coupes pétrolières.

Tableau I-9. Exemple de quelques composés oxygénés avec leur formule chimique et structure.

Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§	Nom	Formule chimique	Structure moléculaire§
diméthyléther	C_2H_6O		acide cyclohexanoique	$C_7H_{12}O_2$	
acétone	C_3H_6O		furane	C_4H_4O	
phénol	C_6H_6O		benzofurane	C_8H_6O	

I.1.3.2.4 Les composés organométalliques

Dans les coupes pétrolières les plus lourdes, il est possible de trouver des certains métaux sous forme complexée. Le nickel et le vanadium sont les atomes les plus rencontrés. Ces composés organométalliques possèdent une structure de base porphyrinique composée de 4 cycles pyrroliques, le métal étant au centre de ce motif sous forme Ni^{++} ou VO^{+} complexé. La Figure I-3 montre la structure de ce motif porphyrinique.

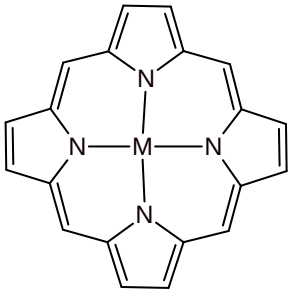


Figure I-3. Représentation de la structure porphyrinique.

I.1.3.3 Les composés asphalténiques

Lorsque l'on parle des coupes pétrolières lourdes, il est nécessaire de faire référence aux composés asphalténiques. Contrairement aux composés décrits ci-dessus, les asphaltènes ne sont pas définis en termes de caractéristiques structurales, mais par des conditions purement opératoires. Ces composés sont donc définis comme la fraction du pétrole qui est insoluble dans un solvant paraffinique, mais soluble dans le toluène **[The Chemistry and Technology of Petroleum, 1991]**. Selon la norme utilisée, le solvant paraffinique peut être le pentane **[ASTM D893]**, l'hexane ou l'heptane **[ASTM D3279]**.

Les composés asphalténiques sont constitués de structures polyaromatiques riches en hétéroatomes (S, N, O et métaux), dénommés noyaux, qui sont liés à des chaînes aliphatiques. Les asphaltènes sont chimiquement très polydispersées. Les masses molaires estimées de ces entités varient entre 500 et 1000g/mol **[Groenzin & Mullins, 2000 ; Mullins et al., 2012 ; Sheu, 2002]**. Étant donné leur hétérogénéité, il n'existe pas de motif structural unique pour les asphaltènes. Différents modèles ont été avancés pour décrire ces structures qui peuvent être du type continental **[Groenzin & Mullins, 2000 ; Mullins et al., 2012 ; Yen et al., 1961]** et/ou du type archipel **[Murgich et al., 1999, The Chemistry and Technology of Petroleum, 1991]** selon le degré de condensation du noyau. Les asphaltènes du type continental sont constitués par très peu de noyaux, voire un seul, mais très condensés, tandis que ceux du type archipel sont moins condensés, mais plus nombreux et reliés entre eux par des chaînes alkyles. La Figure I-4 donne l'exemple de deux molécules asphalténiques possibles, un du type continental et un du type archipel.

Les molécules asphalténiques ont tendance à former des agrégats à cause de leur forte aromaticité **[Merdrignac & Espinat, 2007]**. Ces agrégats peuvent exister sous deux formes différentes selon la teneur en asphaltènes, le type de solvant et la température du milieu. La première forme correspond à un empilement de plusieurs noyaux aromatiques (aussi appelés feuillets aromatiques par les analystes) de molécules d'asphaltènes. Ces empilements sont nommés particules ou nano-agrégats. Tant pour les asphaltènes du type continental comme pour ceux du type archipel, l'empilement se fait via des interactions π- π entre les cycles aromatiques de différents noyaux et des liaisons par ponts d'hydrogène

[Brandt et al., 1995]. La différence entre les deux modèles réside dans le type d'association impliquée dans formation des nano-agrégats. Les molécules du type continental s'associent principalement par des mécanismes intermoléculaires, tandis que celles du type archipel peuvent s'associer, en dehors des mécanismes intermoléculaires, à travers des mécanismes intramoléculaires par pliage de leurs noyaux. Des travaux récents effectués sur les asphaltènes C_5 du pétrole brut Safaniya **[Eyssautier et al., 2011 ; Mullins et al., 2012]** suggèrent que les nano-agrégats sont constitués par au maximum dix feuillets, conduisant à une masse molaire estimées autour de 10000 g/mol et un rayon de giration (taille) d'environ 20 à 30Å **[Eyssautier et al., 2012 ; Mullins et al., 2012]**.

La deuxième forme d'agrégats existe seulement à de fortes concentrations des asphaltènes dans le milieu. Cette forme, nommé agrégat colloïdal, résulte de l'auto-association des nano-agrégats via des interactions de Van der Waals ou des liaisons par ponts d'hydrogène **[Merdrignac & Espinat, 2007]**. Ces agrégats colloïdaux peuvent être constitué de 4 à 100 nano-agrégats, avec au moyenne 10 nano-agrégats, ce qui conduit alors à des masses molaires de 40000 à 1000000 g/mol avec des rayons de giration entre 40 à 400 Å, avec une moyenne de 70 Å **[Coustet, 2003 ; Mullins et al., 2012 ; Wauquier, 1994]**.

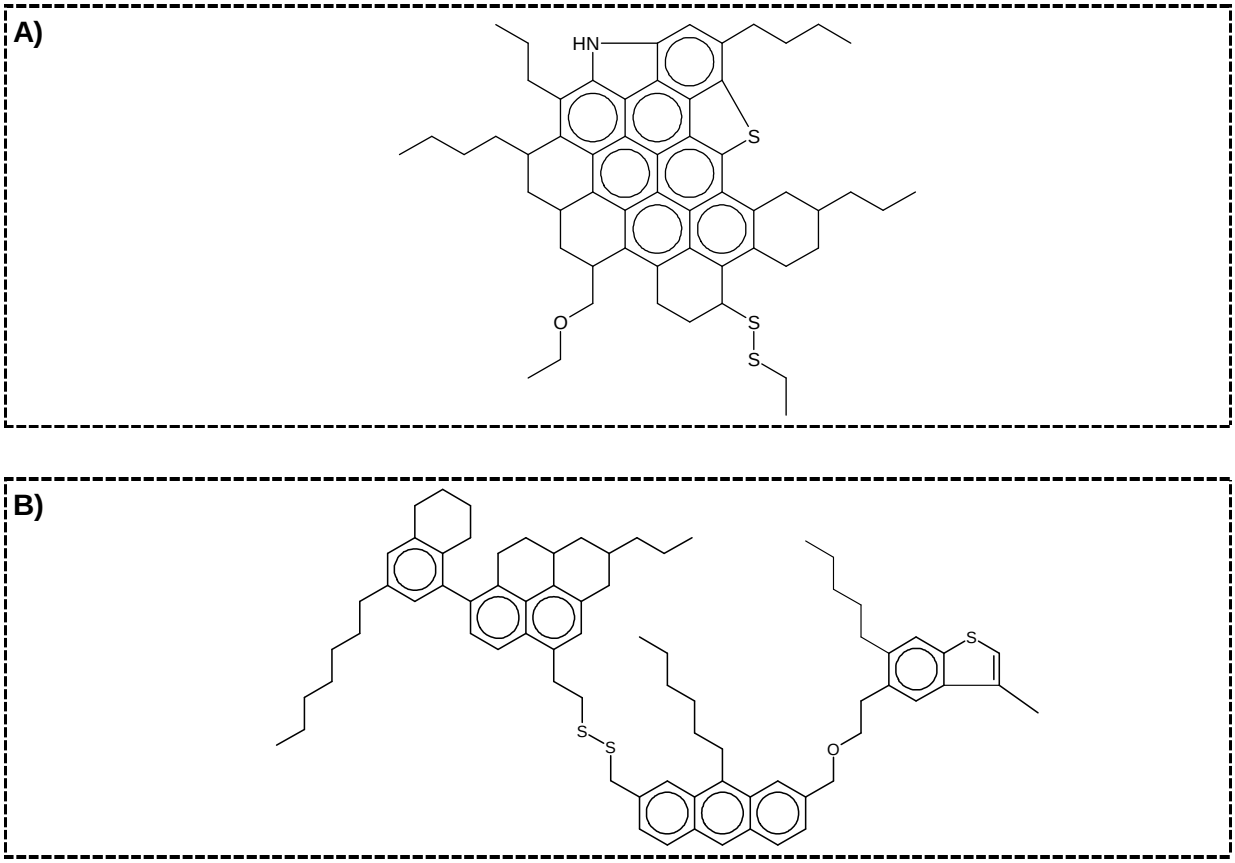


Figure I-4. Représentation des deux molécules asphalténiques possibles. A) Type continental B) Type archipel.

I.1.4 Conclusions sur le pétrole brut et coupes pétrolières

Le pétrole brut et ses fractions, les coupes pétrolières, sont des mélanges de molécules très complexes et très différentes entre elles. Les molécules sont principalement constituées par des atomes de carbone et d'hydrogène, mais peuvent également contenir des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote et l'oxygène, ainsi que de certains métaux, comme le nickel et le vanadium. On peut trouver des structures linéaires, comme les paraffines et les oléfines, ou cycliques tels que les naphtènes et les aromatiques. Les molécules peuvent contenir entre un seul atome de carbone, comme le méthane, à plusieurs centaines d'atomes de carbone, comme les molécules asphalténiques. Étant donné le nombre d'isomères possibles des molécules à base de carbone, le pétrole brut et les coupes pétrolières peuvent contenir de plusieurs centaines à plusieurs millions de molécules différentes.

I.2 Techniques de caractérisation analytique de mélanges pétroliers

La caractérisation analytique du pétrole brut et des coupes pétrolières est primordiale pour, d'une part déterminer s'ils correspondent aux critères de qualité des produits finis tant au niveau des spécifications énergétiques qu'environnementales, mais également pour déterminer la composition chimique des mélanges pétroliers. Ce dernier point est très important lors du développement des modèles cinétiques et d'optimisation des procédés de raffinage.

Cependant, le pétrole brut et les coupes pétrolières sont des mélanges de millions molécules différentes avec des structures moléculaires très variées possédant des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote, l'oxygène et les métaux. Cette complexité rend la caractérisation analytique des mélanges pétroliers une tache difficile voire impossible. De plus, la difficulté de caractérisation augmente avec l'alourdissement des fractions pétrolières.

D'une manière générale, la caractérisation analytique des mélanges pétroliers se fait par deux approches possibles : caractérisation globale et caractérisation par familles physico-chimiques. La caractérisation globale consiste à déterminer les propriétés moyennes des coupes pétrolières, tandis que dans la deuxième approche, les coupes sont fractionnées en plusieurs familles physico-chimiques qui peuvent ensuite être soumises aux techniques de caractérisation.

I.2.1 Caractérisation par des analyses globales

Plusieurs outils analytiques permettant de déterminer les propriétés moyennes des mélanges pétroliers ont été développés. Ces outils doivent non seulement être simples à mettre en place, mais également être parfaitement reproductibles. De plus, ils doivent fournir des informations intéressantes aux raffineurs, comme la composition élémentaire, la densité moyenne, la viscosité moyenne et l'indice d'octane ou de cétane.

I.2.1.1 L'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire fournit la composition élémentaire d'une coupe pétrolière, autrement dit la teneur en carbone, en hydrogène, en hétéroatomes et en métaux. Différentes techniques sont utilisées pour doser chaque élément.

Le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote se fait le plus souvent par une méthode de combustion **[ASTM D5291]**. L'échantillon à analyser est introduit dans un four à 1000 °C sous balayage d'oxygène et d'hélium. Les gaz de combustion sont soumis à un processus d'oxydation puis de réduction pour former un mélange de CO_2, H_2O et N_2. Ces composés sont ensuite séparés et quantifiés soit par l'intermédiaire d'une colonne de chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur, soit par gravimétrie après absorption sur pièges sélectifs, soit par détection infrarouge du H_2O et CO_2. La méthode de combustion n'est pas très précise, en particulier pour l'hydrogène et azote.

Néanmoins, le dosage de ces deux éléments peut être fait par d'autres méthodes. L'hydrogène peut être mesuré par résonance magnétique nucléaire (RMN) **[ASTM D3701 ; ASTM D4808]**. L'azote peut être dosé par une méthode de Kjedahl **[ASTM D3228]**, ou par chimiluminescence **[ASTM D4629 ; ASTM D5762]**. Il convient toutefois de noter que ces méthodes ne sont pas assez précises pour doser l'azote à l'état de traces et que l'accord entre les différentes méthodes de dosage est insuffisant.

Comme la teneur soufre est soumise à des contraintes environnementales très strictes, de nombreuses méthodes de dosage ont été développées au cours de ces dernières années. Les méthodes de dosage de soufre peuvent être classées en trois groupes : combustion, hydrogénolyse et fluorescence X.

Le dosage par combustion consiste à détecter des oxydes de soufre SO_x issus de l'oxydation du soufre. L'oxydation par combustion peut s'effectuer soit dans une bombe **[ASTM D129]**, soit à l'aide d'une lampe **[ASTM D1266]**, soit par pyrolyse dans un four **[ASTM D1552 ; ASTM D3120 ; ASTM D3246]**. Les SO_X peuvent être détectés par gravimétrie **[ASTM D129]**, par titration **[ASTM D1266 ; ASTM D1552]**, par détection infrarouge **[ASTM D1552]** ou par coulométrie **[ASTM D3120 ; ASTM D3246]**. Dans la méthode d'hydrogénolyse **[ASTM D4045]**, le soufre est transformé en H_2S qui noircit un papier imprégné d'acétate de plomb. Le soufre est donc dosé par mesure de la vitesse de

noircissement du papier réalisée par des méthodes optiques. Finalement, le troisième groupe concerne les méthodes utilisant la fluorescence X et la raie Kα à 5.573 Å **[ASTM D2622 ; ASTM D6334 ; ASTM D6445]**. Ces méthodes sont employées pour les fortes teneurs en soufre élémentaire.

Comme l'oxygène est présent en faible quantité dans les mélanges pétroliers, son dosage est donc très imprécis. Sa teneur est souvent déduite à partir de la teneur en carbone, hydrogène, soufre et azote par complément à 100%. Il est aussi possible d'utiliser des méthodes analytiques telles que la pyrolyse avec détection du CO_2 par infrarouge ou chromatographie gazeuse, ou encore par activation neutronique (bombardement neutronique) et émission de raies caractéristiques β et γ qui peuvent également être employées, notamment pour la recherche de trace.

Finalement les métaux, en particulier le nickel et vanadium, sont dosés soit par fluorescence X, soit par absorption atomique **[ASTM D5863]**, soit par plasma d'argon(ICP) **[ASTM D5708]**.

I.2.1.2 La densité moyenne

La mesure de la densité est très utilisée dans l'industrie pétrolière, donnant une indication rapide, fiable et reproductible de la qualité d'une coupe pétrolière. Plus la densité sera faible, plus la coupe aura un caractère paraffinique. Inversement, plus la densité sera élevée et plus importante sera la teneur en aromatiques. La mesure de la densité se fait à l'aide d'hydromètres **[ASTM D1298 ; ASTM D287]**, à l'aide de pycnomètres **[ASTM D1217]** ou bien par un densimètre électronique (mesure avec un tube en U oscillant) **[ASTM D4052 ; ASTM D5002]**.

I.2.1.3 L'indice de réfraction

Comme pour la densité, l'analyse de l'indice de réfraction est très couramment utilisée en raffinage car elle est simple, rapide et très reproductible. L'indice de réfraction varie de la même manière que la densité pour une même famille chimique. Autrement dit, la valeur de l'indice de réfraction des paraffines est inferieure à la valeur des naphtènes qui elle-même est inferieure à la valeur des aromatiques. La mesure de l'indice de réfraction d'une coupe pétrolière permet ainsi de terminer la teneur en carbone aromatique, naphténique et paraffinique d'une coupe à l'aide de méthodes corrélatives **[Wauquier, 1994]**. Cette analyse peut être effectuée sur des produits pétroliers liquides **[ASTM D1218]** ou sur des produits plus visqueux, voire solides **[ASTM D1747]**.

I.2.1.4 La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode analytique utilisée pour obtenir des informations structurales sur une molécule ou un mélange. Pour obtenir ces informations, la RMN mesure l'énergie de transition entre deux états énergétiques de spins. Cette technique ne peut s'appliquer qu'aux éléments possédant un spin non nul, comme le proton (^{1}H), l'isotope 13 du carbone (^{13}C), l'isotope 17 de l'oxygène (^{17}O) ou l'isotope 31 du phosphore (^{31}P).

Dans le domaine du pétrole, la RMN est couramment utilisée pour identifier les différents types d'hydrogène (RMN ^{1}H) ou les différents types de carbone (RMN ^{13}C).

I.2.1.5 RMN de l'hydrogène (RMN ^{1}H)

La RMN ^{1}H appliquée aux produits pétroliers permet de situer les atomes d'hydrogène par rapport à leur appartenance ou leur éloignement d'un cycle aromatique. Il est donc possible d'identifier quatre types d'atomes d'hydrogène : **[Wauquier, 1994]**

- L'hydrogène connecté à un atome de carbone d'un cycle aromatique (H_a).
- L'hydrogène porté par les atomes de carbone en position α d'un cycle aromatique (H_α).
- L'hydrogène porté par des groupes méthyles (CH_3) situé en position γ et au delà des cycles aromatiques (H_γ).
- Tous les autres hydrogènes, autrement dit les CH et CH_2 des chaînes en position β et au-delà, et les CH_3 en position β (H_β).

L'aire des pics du signal du spectre de RMN est directement proportionnel au nombre d'atomes d'hydrogène. Grâce à ce fait, il est possible d'obtenir le pourcentage de chaque type d'hydrogène à partir du rapport des surfaces des pics du spectre. Il existe cependant un problème de recouvrement des différents pics qui peut rendre délicat l'exploitation du signal.

I.2.1.6 RMN du carbone (RMN ^{13}C)

Comme pour la RMN ^{1}H, la détection des atomes dans la RMN du carbone se fait par rapport à leur environnement et à leur appartenance à cycle aromatique. Dans ce cas, il est possible de détecter sept types d'atomes de carbone : **[Wauquier, 1994]**

- Le carbone aromatique quaternaire condensé qui est relié à trois autres carbones aromatiques ($C_{a,cond}$)
- Le carbone aromatique quaternaire substitué qui est relié à deux autres carbones aromatiques et un carbone saturé ($C_{a,sub}$)
- Le carbone aromatique tertiaire (CH_a)
- Le carbone saturé quaternaire (C)

- Le carbone saturé tertiaire (CH)
- Le carbone saturé secondaire (CH_2)
- Le carbone saturé primaire (CH_3)

La RMN ^{13}C permet d'obtenir des informations structurales plus détaillées que la RMN ^{1}H. En contrepartie, son utilisation est plus difficile dû au fait que l'isotope 13 du carbone est moins abondant que le proton. La mise en œuvre de cette technique est donc très délicate et son coût d'utilisation est élevé. C'est pourquoi, la RMN ^{13}C est relativement peu utilisée en dehors des études de laboratoire.

I.2.1.7 La masse molaire moyenne

La détermination de masse molaire moyenne a fait l'objet de nombreuses études, en particulier pour les coupes pétrolières lourdes et surtout pour les composés asphalténiques. Plusieurs méthodes ont été développées tels que la spectrométrie de masse, la mesure de pression osmotique (*Vapour Pressure Osmometry – VPO*), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC - *Size Exclusion Chromatography*), la diffusion des rayons X (ou neutrons) aux petits angles (*Small Angle X-ray Scattering – SAXS ou Small Angle Neutron Scattering – SANS*) **[Merdrignac & Espinat, 2007]**.

Pour les coupes légères et intermédiaires, la masse molaire est souvent déterminée à l'aide de la spectrométrie de masse ou par VPO. Les valeurs obtenues sont globalement précises. Dans le cas de coupes lourdes, la détermination de la masse molaire devient plus compliquée à cause de la présence des asphaltènes. La structure et le comportement des asphaltènes, c'est-a-dire, la formation des agrégats est très influencée par la température, leur concentration en solution, ainsi que la nature du solvant. La masse molaire des coupes lourdes peut être déterminée non seulement par spectrométrie de masse et VPO, mais également à travers des techniques SEC, SAXS, SANS, par centrifugation et à partir de la viscosité **[Merdrignac & Espinat, 2007]**.

Pour les coupes lourdes, ces méthodes donnent des valeurs très différentes pour un même échantillon. Cela est dû au fait que le principe de chaque méthode est très différent et donc leur valeurs ne sont pas comparables. De plus, les mesures sont effectuées à des conditions expérimentales (température, solvant) très différentes ce qui entraine que l'état d'agrégation des asphaltènes n'est pas le même pour toutes les techniques analytiques.

I.2.1.8 La détection des fonctions chimiques

Les fonctions chimiques sont un atome ou un groupe d'atomes qui possède des propriétés chimiques analogues chaque fois qu'il se produit dans les différents composés. Grâce à ce fait, les fonctions chimiques sont facilement détectées par des techniques de spectroscopie, tel que : **[Merdrignac & Espinat, 2007]**

- spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR*) : fournit des informations quantitatives sur les groupes oxygénés (hydroxyle, carbonyle, carboxyle) et les groupes azotés (amines, pyrroles). Cette technique permet également de détecter le nombre moyen et la longueur moyenne de chaînes alkyles **[Altgelt & Boduszynski, 1994 ; Boukir et al., 1998]**.
- spectroscopie de rayon-X (*extended x-ray fine structure – EXAFS* et *x-ray absorption near edge spectroscopy – XANES*) : fournit des informations qualitatives sur les groupes soufrés (sulfures, thiophènes)**[Gorbaty & Kelemen, 2001 ; Sarret et al., 1999]**, les groupes azotés (pyridines et pyrroles) **[Gorbaty & Kelemen, 2001 ; Mitra-Kirtley et al., 1993]** et les groupes métalliques (porphyrines) **[Biggs et al., 1985 ; Goulon et al., 1984]**.

I.2.1.9 Autres analyses globales

D'autres analyses globales sont également disponibles pour déterminer les propriétés physico-chimiques ou les spécifications des coupes pétrolières, telles que le point éclair, les tenues au froid ou les indices de cétane et d'octane. Pour la plupart d'entre elles, elles s'adressent à des coupes particulières pour lesquelles une qualité bien précise est demandée.

I.2.2 Caractérisation par familles physico-chimiques

Ce type de caractérisations consiste à fractionner le pétrole brut et les coupes pétrolières en plusieurs familles, selon une ou plusieurs propriétés physico-chimiques, comme la volatilité, la solubilité ou la polarité. La plus courante des techniques de fractionnement est la distillation qui classe les composés par volatilité croissante, mais d'autres analyses comme la spectrométrie de masse, la précipitation et les techniques chromatographiques sont également utilisées.

I.2.2.1 La distillation

La distillation est une analyse primordiale voire la plus importante en raffinage car elle permet de connaître le rendement de chaque coupe pétrolière. Elle consiste à séparer les différents constituants d'un mélange selon leur volatilité de façon à obtenir une distribution des points d'ébullition en fonction du pourcentage poids ou du pourcentage volume du mélange recueilli. Cette distribution est dénommée courbe de distillation. La distillation peut être réalisée par trois méthodes différentes : Distillation TBP (*True Boiling Point*) **[ASTM D2892]**, distillation D86 **[ASTM D86]** et distillation sous pression réduite **[ASTM D1160 ; ASTM D5236]**.

La distillation TBP est une technique qui utilise une colonne de 15 à 18 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5:1. Cette distillation peut se faire sous pression atmosphérique et sous pression réduite (jusqu'à 2mmHg). Elle peut s'appliquer au pétrole brut, ainsi que toutes les coupes pétrolières dont les points d'ébullition s'étendent de 0 à 400°C.

La distillation D86 est une distillation à pression atmosphérique en utilisant une colonne avec un seul plateau réel et ne permet de distiller que les coupes pétrolières dont les points d'ébullition se situent entre 0 et 400°C. La courbe distillation est représentée en fonction du pourcentage de volume recueilli.

La distillation sous pression réduite (0.1 à 50 mmHg) est utilisée pour fractionner les coupes lourdes. En effet, à pression atmosphérique et au-delà d'une température 340°C, les molécules commencent à subir des réactions de craquage thermique avant de s'évaporer. C'est pourquoi, la distillation des coupes lourdes est effectuée sous pression réduite. L'échantillon est distillé à des températures prédéterminées dans des conditions procurant approximativement le fractionnement d'un plateau théorique. Les températures sont ensuite corrigées de façon à être ramenées à la pression atmosphérique.

La courbe de distillation peut encore être obtenue par une quatrième méthode, nommée distillation simulée, qui sera décrite dans la section I.2.2.3.2.

I.2.2.2 Fractionnement par solubilité

Ce type d'analyse consiste à séparer un ou plusieurs composés dans un mélange selon leur solubilité dans un solvant donné. Le désasphaltage est la plus courante de ces analyses, mais l’extraction liquide-liquide est aussi utilisée. Ces techniques sont surtout utilisées comme méthode préparative visant en général à réduire la complexité du mélange en séparant le pétrole brut et leurs fractions en familles de composés qui seront analysées à posteriori.

I.2.2.2.1 Le désasphaltage

Le désasphaltage est très couramment utilisé dans la caractérisation de coupes lourdes. Elle consiste à séparer les asphaltènes des autres composés, traditionnellement appelés maltènes, par précipitation dans un solvant paraffinique sous agitation pendant un temps et à une température donnés. La précipitation des asphaltènes peut être réalisée en utilisant plusieurs procédures analytiques **[ASTM D2006 ; ASTM D2007 ; ASTM D893]**. Ces procédures se différentient les unes des autres par les conditions expérimentales, comme le ratio solvant/mélange pétrolier, le type de solvant et la température. Cependant, l'état d'agrégation et la structure des asphaltènes varient considérablement avec les conditions expérimentales utilisées. De ce fait, le rendement en asphaltènes n'est pas le même entre les différentes procédures analytiques. Pour cette raison, les asphaltènes issus du

désasphaltage sont nommées asphaltènes-C_5 ou asphaltènes-C_7 lorsque le solvant utilisé est le n-pentane (C_5) ou n-heptane (C_7).

I.2.2.2.2 L'extraction liquide-liquide

Cette technique repose sur la sélectivité d'un solvant par rapport à une ou plusieurs molécules présentes dans un mélange. Elle est utilisée par exemple pour séparer les hydrocarbures polyaromatiques et les paraffines contenus dans les huiles en utilisant le diméthylsulfoxyde comme solvant **[IP 346]**.

I.2.2.3 Techniques chromatographiques

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances par rapport à deux phases, une stationnaire ou fixe et une autre mobile. La séparation se fait par balayage de la phase mobile le long d'une colonne contenant la phase stationnaire. Usuellement, un détecteur est placé en sortie de colonne afin d'analyser le flux de sortie.

Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile résulte soit de leur adsorption et désorption successive sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase. Les techniques chromatographiques peuvent être classés en trois types selon l'état physique de la phase mobile : la chromatographie en phase gazeuse (*Gas Chromatography - GC*), la chromatographie en phase liquide (*Liquid Chromatography - LC*) et la chromatographie à fluide supercritique (*Supercritical Fluid Chromatography - SFC*).

La GC est une méthode séparative dans laquelle les molécules se partagent entre la phase stationnaire, généralement constituée par un solvant lourd, et une phase mobile gazeuse. La phase gazeuse comprend un gaz vecteur et le mélange à analyser qui est injecté en tête de colonne après avoir été vaporisé. La détection du composé à la sortie de la colonne peut se faire par différents types de détecteurs. Très répandue dans l'industrie pétrolière, la GC a un pouvoir de séparation très élevé. Néanmoins, elle exige que les composés soient volatils ou semi-volatils et non thermosensibles. Elle s'en trouve ainsi généralement limitée aux fractions inférieures, en point d'ébullition, aux distillats sous vide ($350°C^+$).

La LC est une technique de séparation basée sur l'adsorption sélective sur un solide des différents constituants d'un mélange liquide. Son efficacité de séparation est plus faible que celle de la GC. En contrepartie, elle peut être utilisée au-delà du domaine d'applicabilité de la GC autrement dit, lorsque le produit à injecter craque avant sa vaporisation. Un autre inconvénient de cette méthode concerne le système de détection. Pour instant, la LC manque de système détection quantitatif, universel et efficace. Dans le milieu pétrolier, la LC est plus particulièrement employée pour des fractionnements par familles chimiques.

Enfin, la SFC est considérée comme complémentaire de la GC et LC. Les fluides supercritiques possèdent une masse volumique comparable aux liquides, ce qui leur procure un fort pouvoir solvant pour les produits lourds et une viscosité intermédiaire entre celle des gaz et des liquides favorables à des séparations rapides. Le coefficient de diffusion sera ainsi plus important que dans les liquides, ce qui permettra d'atteindre une plus grande efficacité par unité de temps. La SFC permet notamment la séparation de mélanges complexes non volatils et thermosensibles. Généralement mise en œuvre avec du CO_2, la SFC sera quasi exclusivement pratiquée avec des colonnes de LC, ce qui permettra d'accéder aux différentes variétés de phases stationnaires.

Dans le domaine pétrolier, ces trois types de chromatographie sont utilisés pour des fractionnements par familles chimiques, ainsi que pour des distillations simulées.

I.2.2.3.1 La séparation moléculaire

Grâce au pouvoir résolutif de la GC, il est possible d'obtenir des détails moléculaires des coupes pétrolières.

Dans le domaine de l'analyse de coupes légères (gaz et essences), la GC est fortement utilisée en couplage avec un détecteur à ionisation de flamme (*Flame Ionisation Detector – FID*) **[ASTM D6730]**. La GC est effectuée sur une colonne de chromatographie capillaire de faible diamètre interne et de grande longueur (jusqu'à 100 m) afin d'augmenter le pouvoir résolutif du système. Le nombre de constituants de ces coupes est relativement faible (quelques dizaines à quelques centaines) que la GC est capable de séparer l'ensemble de ses constituants, autrement dit de fournir leur composition moléculaire. Les différents constituants sont identifiés par leurs indices de rétention, liant les temps de rétention avec ceux des paraffines de référence.

En ce qui concerne les coupes moyennes et lourdes, l'utilisation d'une seule colonne GC ne permet pas de développer une capacité de pics nécessaire pour séparer tous les constituants des coupes. Néanmoins, un couplage de deux colonnes GC (GC x GC) permet d'augmenter la capacité de résolution du spectre GC de tel façon qu'il devient possible d'accéder au détail moléculaire des coupes moyennes et coupes lourdes. L'information moléculaire est fournie sous forme d'une distribution de familles chimiques (saturés, monoaromatiques, diaromatiques, triaromatiques, etc..) en fonction du nombre d'atomes de carbone **[Adam et al., 2007a, 2007b ; Adam, 2010 ; Dutriez et al., 2010a, 2010b, 2011 ; Dutriez, 2010]**.

I.2.2.3.2 La distillation simulée

Comme il a été mentionné précédemment, la GC a une efficacité de séparation très élevée équivalente à 10^2 à 10^5 plateaux théoriques par analogie à la distillation. Grâce à ce fait, la GC est capable de simuler la distillation de coupes pétrolières. Cette technique

analytique, nommée distillation simulée, consiste à utiliser une colonne GC très polaire avec un détecteur FID sur laquelle les hydrocarbures sont élués par température d'ébullition croissante **[ASTM D2887 ; ASTM D6352]**. Les temps d'élution seront ramenés à des températures d'ébullition après étalonnage avec un mélange de paraffines normales dont les caractéristiques sont connues. A noter que la distillation simulée entraîne un biais pour les composés aromatiques. En effet, pour la même température d'ébullition, du fait de leur polarité ils ont moins d'affinité pour la phase stationnaire et seront élués plus tôt **[Merdrignac & Espinat, 2007]**.

Malgré le faible choix de phases stationnaires haute température, la GC permet de réaliser la distillation simulée pour les coupes les plus lourdes, jusqu'à 550°C, voire jusqu'à 750°C.**[ASTM D5236 ; ASTM D5307 ; ASTM D6352 ; ASTM D7213]**

La distillation simulée peut également être réalisée par SFC. Pour la SFC, les limitations liées à la température et à la présence de composés non-volatils (asphaltènes) sont négligées car l'élution n'est pas régie par la volatilité, mais par la solubilité. La calibration est faite avec un mélange de cire de polyéthylène hydrogéné qui permet de ramener les temps de rétention à des nombres d'atomes de carbone. Cette technique a été testée sur un résidu sous vide, où il a été détecté des molécules jusqu'à C_{200}. Cependant, cette méthode ne fait pas l'objet de normes officielles **[Merdrignac & Espinat, 2007]**.

I.2.2.3.3 L'analyse SARA

L'analyse SARA permet de fractionner les coupes pétrolières lourdes selon leur solubilité et leur polarité en quatre familles : Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes. **[ASTM D2007 ; ASTM D2549 ; ASTM D4124]** Le fractionnement se fait par couplage entre la technique de désalphatage et la LC. La Figure I-5 illustre la technique de SARA de la méthode utilisée à l'IFP Énergies nouvelles.

L'extraction de l'asphaltènes est d'abord effectuée par précipitation au n-heptane. Les composés non-asphalténiques, traditionnellement appelé maltènes, sont ensuite fractionnés sur une colonne chromatographique de silice/alumine par élution avec des solvants de polarité croissante. Le solvant très apolaire (heptane) isole les saturés de la fraction maltènes, le solvant polaire (mélange heptane-toluène) extrait les aromatiques et finalement le solvant très polaire (mélange tétrahydrofurane-méthanol) permet de récupérer la fraction la plus polaire des maltènes, nommée résines. Bien que la distinction entre les composés saturés et aromatiques ne pose aucune problème, la séparation des aromatiques et des résines est plus difficile à établir à cause de la forte aromaticité et des teneurs élevées en hétéroatomes des deux fractions **[Wauquier, 1994]**.

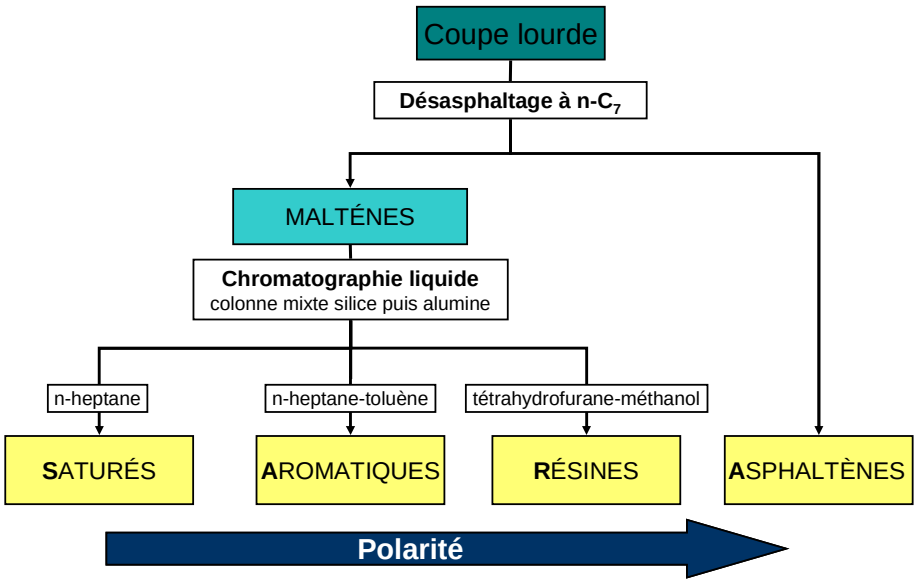


Figure I-5. Schéma de fractionnement par analyse SARA **[Marques et al., 2011]**.

I.2.2.4 La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (*Mass Spectrometry – MS*) est une méthode analytique qui permet d'identifier une molécule ou plusieurs molécules dans un mélange. La MS consiste à transformer les molécules, sous forme gazeuse, en fragments ionisés par un bombardement électronique. Ces fragments sont ensuite séparés par passage dans un champ magnétique puis sont détectés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/e). La représentation graphique de l'intensité des ions en fonction de m/e constitue le spectre de masse qui est caractéristique de chaque molécule.

Pour identifier les molécules, le spectromètre de masse est habituellement couplé à un séparateur comme la colonne de chromatographie. En sortie, on obtient le spectre de masse du mélange qui est en fait une combinaison linéaire de spectres de chaque constituant. Ainsi, dans le cas d'un mélange de N constituants, cela revient à résoudre un système de N équations à N inconnues. L'analyse par molécules est donc possible dans les mélanges contenant peu de constituants tels que les coupes légères.

Cependant, la MS permet également d'accéder à une quantification par structure chimique d'un grand nombre de familles d'hydrocarbures et de composés soufrés. En effet, il a été constaté que chaque famille chimique donnait des fragmentations préférentielles. Par exemple, les paraffines de formule générale C_nH_{2n+2} conduisent essentiellement à des fragments $C_nH_{2n+1}^+$, tandis que les hydrocarbures aromatiques de formule C_nH_{2n-6} forment principalement des fragments $C_nH_{2n-6}^+$ et $C_nH_{2n-7}^+$. L'analyse par spectrométrie de masse qui peut en résulter est alors une analyse par famille chimique de type C_nH_{2n-z}.

Dans le domaine pétrolier, les analyses par MS se font par deux approches différentes selon le séparateur couplé au spectromètre de masse : approche de basse résolution et approche de haute résolution.

Dans l'approche de basse résolution **[ASTM D2425 ; ASTM D2786 ; ASTM D2789 ; ASTM D3239 ; Fischer & Fischer, 1974]**, la MS est couplée à une séparation de GC (GC / MS) pour obtenir une quantification des familles chimiques par type $C_nH_{2n-z}S$ et par nombre d'atomes de carbone. Selon la méthode utilisée, il est possible d'identifier des hydrocarbures et des composés soufrés. La méthode décrite par la norme ASTM D2879 ne permet de quantifier que les hydrocarbures, tandis que la méthode de Fitzgerald **[ASTM D2425]** est capable de déterminer les quantités des hydrocarbures et des composés soufrées.

L'approche de haute résolution consiste à coupler la MS à la technique de résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (*Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance – FT-ICR*) **[McKenna et al., 2010]**. Ce couplage (FT-ICR/MS) permet d'obtenir une caractérisation moléculaire de constituants organiques du pétrole de type $C_cH_hN_nO_oS_s$, Il est ainsi possible d'accéder à trois types de caractérisation : par composition élémentaire, par nombre d'insaturations et par degré d'alkylation. Technique coûteuse et difficile à mettre en œuvre, la FT-ICR/MS est surtout employée pour l'identification de composés. En effet, actuellement elle échoue à donner une représentation quantitative du mélange, compte tenu de la détermination nécessaire des efficacités d'ionisation pour tous les composés.

La spectrométrie de masse permet donc d'obtenir des informations moléculaires sur des coupes pétrolières. Un des principaux inconvénients réside dans le fait que les méthodes ne disposent pas d'un étalon interne, ce qui nécessite une normalisation de tous les ions détectés. En cas de non-ionisation ou d'ionisation partielle de certains composés, la quantification obtenue sera donc biaisée.

I.2.3 Conclusions sur la caractérisation analytique

Contrairement aux mélanges chimiques classiques où le nombre d'espèces est relativement faible, le pétrole brut et les coupes pétrolières lourdes sont très difficiles à caractériser analytiquement.

Les analyses permettent en général, de déterminer les propriétés moyennes comme la composition élémentaire, la densité ou les signatures moyennes de RMN. Pour obtenir des informations plus détaillées, les mélanges pétroliers peuvent être séparés en plusieurs familles selon leur propriétés physico-chimiques à l'aide de méthodes de fractionnement, comme la distillation, l'analyse SARA et les techniques chromatographiques. Dans le cas des coupes légères, ces méthodes de fractionnement sont capables de fournir une composition moléculaire exacte. Dans toutes les autres coupes, ces méthodes permettent soit d'obtenir une composition par familles physico-chimiques, soit de fournir des détails moléculaires, en particulier sur les motifs structuraux existants dans les coupes pétrolières. Malgré les récents avancements dans le développement des outils analytiques, la composition moléculaire des mélanges pétroliers lourds reste encore inconnue.

I.3 Raffinage

I.3.1 Introduction

Le raffinage du pétrole consiste à fractionner le pétrole brut issu de l'exploitation de champs pétrolifères en plusieurs coupes pétrolières qui sont ensuite transformées en produits à haute valeur commerciale tel que

- les carburants : les essences, les kérosènes, les gazoles
- les combustibles : le gaz de pétrole liquéfié (GPL), les fuels domestiques
- les produits intermédiaires pour la pétrochimie : les naphtas
- les produits de spécialité : les huiles lubrifiantes, les solvants, les bitumes

Pour obtenir ces produits, le raffinage fait appel à une grande variété d'opérations unitaires qui sont réunies dans un réseau de procédés industriels, la raffinerie. Entre les procédés de raffinage, il est possible de distinguer cinq grandes catégories :

- Les procédés de fractionnement
- Les procédés de transformation des coupes légères/ moyennes.
- Les procédés de transformation des coupes lourdes ou conversion.
- Les procédés de traitement.
- Les procédés annexes.

I.3.2 Les procédés de fractionnement

Les procédés de fractionnement permettent de séparer un mélange pétrolier en fractions plus simples ou plus étroites. Dans le raffinage, les principaux procédés de séparation sont la distillation atmosphérique du pétrole brut et la distillation sous vide du résidu atmosphérique.

I.3.2.1 La distillation atmosphérique du pétrole brut

La distillation atmosphérique ou distillation primaire constitue la première et la principale étape du raffinage. Précédée d'une opération de dessalage (lavage à l'eau et à la soude) pour enlever les minéraux, cette opération permet de fractionner le pétrole brut en différentes coupes pétrolières, traditionnellement nommées coupes *Straight Run* (SR). En tête de colonne, il est récupéré la coupe gaz puis les coupes essence, kérosène et gazole sont obtenues sur les plateaux intermédiaires de la colonne. Ces coupes seront ensuite soumises à des procédés d'amélioration de propriétés et/ou à des procédés de finition pour obtenir les produits pétroliers à haute valeur commerciale. La fraction non distillée du brut,

appelé aussi résidu atmosphérique (RA), est soit utilisée directement comme fuel industriel, soit envoyée à la distillation sous vide.

I.3.2.2 La distillation sous vide du résidu atmosphérique

La distillation sous vide est une étape complémentaire de la distillation primaire. En effet, le résidu atmosphérique contient les molécules avec un point d'ébullition supérieur à 340-380°C. Au-delà de cette gamme de températures, les molécules commencent à subir des réactions de craquage thermique avant de s'évaporer. C'est pourquoi, la distillation du résidu atmosphérique est effectuée sous pression réduite.

Cette opération permet de récupérer en tête de colonne, le distillat sous vide (DSV) qui sera ultérieurement soumis à des procédés de conversion pour obtenir des produits valorisables. La fraction non distillée correspond à la coupe résidu sous vide (RSV) qui contient la majeure partie des impuretés du brut, comme le soufre, l'azote, les métaux et les asphaltènes. Le RSV peut être utilisé dans la fabrication des bitumes, la production de fuels lourds ou comme charge pour des procédés de conversions, comme l'hydroconversion, la cokéfaction ou la viscoréduction.

I.3.2.3 Autres procédés de fractionnement

Les distillations décrites ci-dessus sont les principaux équipements de fractionnement de la raffinerie. Néanmoins, il existe de nombreuses unités de fractionnement associées aux procédés de transformation de façon à séparer leurs effluents en coupes pétrolières.

I.3.3 Les procédés de transformation des coupes légères / moyennes

Les procédés de transformation appliqués aux coupes légères ou moyennes consistent surtout à améliorer les propriétés des coupes, notamment des essences. Pour cela, la structure de molécules est réarrangée par isomérisation ou cyclisation ou elle est agrandi par des réactions d'alkylation ou de polymérisation. Les principales unités sont le reformage catalytique, l'isomérisation, l'alkylation, l'oligomérisation et l'éthérification.

I.3.3.1 Le reformage catalytique

Le reformage catalytique est un procédé clé dans le raffinage car il permet non seulement d'augmenter l'indice d'octane des essences, mais également de produire de l'hydrogène qui est essentiel dans les procédés d'hydrocraquage, hydrotraitement et hydroconversion. Ce procédé consiste à produire des composés aromatiques à partir des coupes pétrolières légères contenant une haute teneur en paraffines et naphtènes. La charge principale du procédé est la fraction plus lourde des essences SR (C_7-C_{10}), mais également les coupes essences provenant des procédés de conversion. Le reformage opère

normalement à basse/moyenne pression (4 à 40 bar) et haute température (510 -530°C) en présence d'un catalyseur solide.

La production des aromatiques se fait par réarrangement de la structure des molécules à l'aide de réactions de déshydrogénation, de déshydrocyclisation et d'isomérisation. Parmi les réactions secondaires, on peut citer les réactions de craquage, d'alkylation et de formation de coke.

I.3.3.2 L'isomérisation

L'isomérisation est un procédé qui transforme les paraffines normales contenues dans les coupes légères en isoparaffines. Selon les caractéristiques de la charge, ce procédé permet soit d'augmenter l'indice d'octane des essences par isomérisation des n-pentanes (C_5) et n-hexanes (C_6), soit d'isomériser des n-butanes (C_4) qui seront utilisées comme charges des autres procédés, comme l'alkylation et l'éthérification (cf. sections I.3.3.3 et I.3.3.4). D'autres réactions, comme le craquage et le cokage, peuvent aussi se produire. La charge provient principalement de la distillation directe du pétrole brut ou du reformage catalytique, mais les essences légères issues des procédés de conversion, comme le craquage catalytique, sont aussi traitées. L'isomérisation est effectuée en présence d'un catalyseur à basse température (120 – 270°C) et moyenne pression (15-30 bar) **[Leprince, 1998]**.

I.3.3.3 L'alkylation

Comme l'isomérisation, le procédé d'alkylation est un moyen d'augmenter l'indice d'octane des essences par production d'isoparaffines. L'alkylation consiste donc à faire réagir des oléfines à 3, 4 ou 5 atomes de carbone avec de l'isobutane (C_4) de façon à former des isoparaffines à 7 et 8 atomes. Dû à la présence d'oléfines, d'autres réactions peuvent avoir lieu comme la polyalkylation, le craquage et le transfert d'hydrogène.

La charge oléfinique provient essentiellement du craquage catalytique (cf. section I.3.4.2), tandis que l'isobutane est issue des gaz de raffinerie ou du procédé d'isomérisation du n-butane (cf. section I.3.3.2). L'alkylation opère à basse température (0 à 40 °C) et basse pression (1 – 10 bar) en présence d'un catalyseur liquide très acide, comme le fluorure d'hydrogène ou l'acide sulfurique **[Leprince, 1998]**.

I.3.3.4 L'éthérification

L'éthérification est un procédé de production des éthers par réaction d'une oléfine sur un mono-alcool aliphatique, comme le méthanol ou l'éthanol. Les éthers sont utilisés comme additifs pour augmenter l'indice d'octane des essences. Le méthyle tertio-butyle éther (MTBE) et le tertio-amyle méthyle éther (TAME) sont les additifs les plus courants.

Le MTBE est produit à partir de l'isobutène et le méthanol, tandis que TAME est le résultat de l'addition sélective de l'éthanol sur l'isopentène, aussi nommé iso-amylène. Les charges oléfiniques sont généralement issues du craquage catalytique (cf. section I.3.4.2). Les éthers sont produits à basse température (40 – 90°C) et moyenne pression (7 – 20 bar) en présence d'une résine échangeuse d'ions qui catalyse la réaction.

I.3.3.5 L'oligomérisation

L'oligomérisation désigne les procédés de polymérisation qui forme des polymères avec un nombre limité de monomères, les oligomères. En raffinage, l'oligomérisation est utilisée pour produire des essences oléfiniques à partir des oléfines à 2 et 3 atomes de carbone. Étant donnée la forte réactivité des oléfines, plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu, comme le craquage, l'isomérisation et le transfert d'hydrogène, mais surtout la polymérisation.

La charge oléfinique provient essentiellement du craquage catalytique (cf. section I.3.4.2). Les conditions d'opérations peuvent changer selon la charge ou les produits envisagés. Globalement, les réactions ont lieu à une température qui varie entre 50 et 200°C) et à une moyenne pression (30 – 40 bar) en présence d'un catalyseur qui peut être solide ou liquide **[Leprince, 1998]**.

I.3.4 Les procédés de conversion

Les procédés de conversion visent à transformer les coupes lourdes du pétrole en produits dont la forte demande du marché est forte, comme l'essence, le kérosène ou gazole. Pour cela, les molécules de coupes situées au-dessus de 350°C sont fragmentées en molécules de plus faible taille. Cette transformation peut s'effectuer soit à l'aide de procédés catalytiques, comme l'hydrocraquage, le craquage catalytique ou l'hydroconversion, soit par une voie thermique à travers des procédés comme la viscoréduction ou la cokéfaction.

I.3.4.1 L'hydrocraquage

L'hydrocraquage est un procédé catalytique qui transforme les coupes de distillats sous vide (DSV) en composés de poids moléculaire plus faible en présence d'hydrogène **[Leprince, 1998]**. Les charges de l'hydrocraquage proviennent soit directement de la distillation, soit des procédés de conversion, comme la viscoréduction, la cokéfaction ou l'hydroconversion. Les principaux produits sont le kérosène et le gazole, mais des essences peuvent également être produites. La conversion se fait selon des schémas réactionnels complexes à partir de deux grandes familles de réactions : les réactions d'hydrocraquage et les réactions d'hydrotraitement. Les réactions d'hydrocraquage sont essentiellement des réactions de craquage (coupure de liaisons carbone – carbone) ou des réactions

d'isomérisations. Les réactions d'hydrotraitement sont celles qui permettent d'éliminer les impuretés de la coupe, comme la désulfurisation, désazotation, et de réduire la teneur en aromatiques tel que l'hydrogénation d'aromatiques (cf. section I.3.5.1).

Selon les produits souhaités, les conditions opératoires peuvent varier entre 350 à 400°C et 50 à 200 bar en présence d'un système complexe de catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage **[Leprince, 1998]**.

I.3.4.2 Le craquage catalytique

Comme l'hydrocraquage, le craquage catalytique consiste à fragmenter des hydrocarbures de coupes lourdes en composés de masse molaire plus faible. Néanmoins, ce procédé n'utilise pas d'hydrogène et opère à haute température (500 - 540°C) et basse pression (2 à 3 bar) en présence d'un catalyseur acide **[Leprince, 1998]**. Dans ces conditions opératoires, les produits principaux sont des essences de bonne qualité, des fractions gazeuses très oléfiniques qui serviront de charges aux unités d'éthérification, d'alkylation et d'oligomérisation, et une coupe gazole de forte aromaticité, couramment appelé gazole LCO (*Light Cycle Oil*). Il y a également une forte production de coke qui se dépose sur le catalyseur et le désactive. C'est pourquoi, les unités de craquage catalytique ont un régénérateur associé à la section réactionnelle, dans lequel le coke est éliminé par combustion à des températures variant entre 650°C et 750°C environ **[Leprince, 1998]**.

Comme le procédé est extrêmement flexible, de nombreuses charges peuvent être utilisées telles que les coupes DSV provenant de la distillation et des procédés de viscoréduction et de cokéfaction. Les huiles désasphaltées et la coupe résidu d'hydrocraquage sont également admis **[Leprince, 1998]**.

Les principales réactions du craquage catalytique sont l'isomérisation, le craquage par β-scission, le transfert d'hydrogène, la déshydrogénation et les réactions de condensation.

I.3.4.3 L'hydroconversion

L'hydroconversion est toute à fait analogue au procédé d'hydrocraquage, mais elle est appliquée à la conversion des coupes de résidu atmosphérique ou résidu sous vide. Ce procédé consiste donc à convertir les coupes résidus tout en éliminant une grande partie des impuretés, comme le soufre, l'azote ou les métaux.

Face à la présence de composés très réfractaires, comme les asphaltènes, les conditions opératoires sont généralement sévères, haute pression (100 – 200 bar) et haute température (400 – 450°C) afin d'obtenir des performances adéquates **[Leprince, 1998 ; Verstraete et al., 2011]**. Les principaux produits sont une coupe distillat sous vide qui peut être envoyée à une unité de craquage catalytique ou d'hydrocraquage, le gazole bien hydrogéné mais de qualité moyenne, un fraction essence qui est envoyée au reformage

catalytique, et un résidu non-converti dont les caractéristiques dépendent de la coupe de départ et de la sévérité des conditions opératoires.

Les réactions d'hydroconversion sont de nature thermique et catalytique. Les réactions thermiques sont principalement les réactions de craquage et de condensation, tandis que les réactions d'hydrotraitement, comme l'Hydrodésulfuration , l'hydrodémétallation sont majoritairement de nature catalytique **[Verstraete et al., 2011]**.

I.3.4.4 La viscoréduction

Le procédé de viscoréduction consiste à réduire la viscosité des coupes lourdes. Ce procédé peut s'appliquer soit aux résidus atmosphériques pour obtenir le gazole et d'essence, tout en respectant les spécifications de viscosité du fuel résiduaire, soit aux résidus sous vide pour en faire des fuels industriels en réduisant au maximum la viscosité de la charge tout en évitant la floculation des composés asphalténiques et la formation de sédiments. Dans les deux cas, les produits doivent passer par des procédés de traitements car ils sont constitués de composés oléfiniques instables avec une forte teneur en impuretés.

Les réactions se produisent en général dans une zone de température entre 430 et 490 °C en absence de catalyseur **[Leprince, 1998]**. La viscoréduction s'effectue donc par des réactions thermiques très peu sélectives, comme le craquage de paraffines, la désalkylation de cycles, la cyclisation en naphtènes et la condensation des molécules polyaromatiques qui conduisent au cokage. En conséquence de cette faible sélectivité, les procédés de viscoréduction sont souvent remplacés par des procédés catalytiques, comme le craquage catalytique, l'hydrocraquage et l'hydroconversion.

I.3.4.5 La cokéfaction

La cokéfaction est un autre procédé de conversion thermique qui vise à fabriquer des produits légers à partir de coupes très lourdes ou du pétrole brut lourd, mais sans ajout d'hydrogène. Ce procédé produit des essences, des gazoles, ainsi qu'une quantité importante de gaz. Les produits liquides (essences, gazoles) sont très oléfiniques avec une haute teneur en impuretés. Ils doivent donc subir un hydrotraitement sévère avant de pouvoir être incorporés aux autres coupes de la raffinerie. En dehors de ces produits liquides, un solide est déposé dans les réacteurs, le coke. Selon la qualité de la charge, il peut se former deux type de coke : coke de qualité électrode ou coke combustible **[Leprince, 1998]**. Le premier type est destiné à la fabrication des anodes dans l'électrolyse de la bauxite et est produit à partir de RSV avec un faible teneur en métaux et soufre. Le deuxième type est fabriqué pour être utilisé comme combustible et peut être obtenu à partir de RSV et pétrole brut à forte teneur en impuretés.

La cokéfaction opère à haute température (480-510°C) à pression atmosphérique en absence de catalyseur **[Leprince, 1998]**. Comme pour la viscoréduction, la cokéfaction est

un procédé de nature thermique dont les principales réactions sont la désalkylation de cycles, la cyclisation et la condensation des molécules polyaromatiques.

I.3.5 Les procédés de traitement

Les procédés de traitement visent d'une part à améliorer les caractéristiques des produits finis en terme de spécifications de qualité et d'environnement et d'autre part à préparer les mélanges d'hydrocarbures pour d'autres unités de transformation ou de conversion. Le traitement peut inclure l'élimination et/ou la séparation de composés aromatiques et de naphtènes ainsi que des contaminants indésirables, comme le soufre, l'azote, les métaux. Le traitement peut impliquer des réactions chimiques, la séparation chimique ou physique, comme la dissolution, absorption ou précipitation. Les principaux procédés de traitement de mélanges pétroliers sont l'hydrotraitement, le désasphaltage, le procédé d'adoucissement.

I.3.5.1 Les procédés d'hydrotraitement

Les procédés d'hydrotraitement visent à traiter sous pression d'hydrogène une coupe pétrolière en présence d'un catalyseur solide. Le traitement s'applique sur toutes les coupes pétrolières de la raffinerie et son but est d'éliminer des impuretés, comme le soufre, l'azote ou les métaux et à réduire la teneur en aromatiques. Ces procédés sont de loin les unités de traitement les plus utilisées dans le raffinage. Ils peuvent être utilisés pour rendre les produits finis conforme aux spécifications comme dans le cas de l'hydrotraitement de gazoles et kérosènes, mais aussi pour prétraiter des charges de procédés de conversion, comme par exemple l'hydrotraitement de coupes essences et l'hydrotraitement de DSV.

Les conditions opératoires seront très variables en fonction de la nature de la charge et de l'objectif envisagé. La pression peut varier entre 10 et 200 bar et la température entre 250 et 450°C **[Leprince, 1998]**.

Les principales réactions de l'hydrotraitement sont donc l'hydrodésulfuration (élimination de soufre), l'hydrodésazotation (élimination d'azote), l'hydrodémétallation (élimination des métaux) et l'hydrodésaromatisation (hydrogénation de cycles aromatiques). Les réactions de craquage, de désalkylation et d'ouverture de cycle peuvent également avoir lieu en fonction des conditions de température appliquées et/ou de la nature des catalyseurs utilisés.

I.3.5.2 Le désasphaltage

Le procédé de désasphaltage est une opération d'extraction au solvant qui permet de récupérer les derniers hydrocarbures encore potentiellement utilisables du résidu sous vide. Les solvants utilisés sont les paraffines légères, comme le propane, le butane ou le pentane.

Les produits du désasphaltage sont l'huile désasphaltée (*DeAsphalted oil - DAO*) qui peuvent être soumis aux procédés de conversion et l'asphalte qui constitue le résidu ultime du brut pétrolier **[Wauquier, 1994]**.

I.3.5.3 Les procédés d'adoucissement

Ces procédés consistent à éliminer les mercaptans présents dans les coupes pétrolières. Pour les éliminer, les mercaptans sont transformés en disulfures par oxydation en présence d'un catalyseur en milieu sodé. Les coupes pétrolières concernées sont les GPL, les kérosènes et les produits légers de craquage.

I.3.5.4 Autres procédés de traitement

Il existe d'autres procédés de traitement plus mineurs comme le dessalage, l'extraction des huiles lubrifiantes ou l'adsorption dans le cadre de la purification de l'hydrogène.

I.3.6 Les procédés annexes

En dehors des procédés de fractionnement, de transformation et de traitement, il existe de nombreux procédés qui ne sont pas directement liés au raffinage du pétrole, mais qui sont également nécessaires au bon fonctionnement de la raffinerie. Ces procédés incluent les unités de protection de l'environnement, comme le traitement des gaz et le traitement des eaux résiduaires, l'unité de Claus ou les unités de production d'hydrogène.

I.3.7 Schéma de raffinage

Le raffinage se fait à l'aide d'un réseau de procédés de séparation, de transformation et de traitement qui s'est fortement complexifié au cours de ces soixante dernières années afin de se conformer aux nouvelles normes environnementales, aux spécifications des produits, aux demandes du marché et au développements technologiques. Au cours de cette section, il sera présenté l'évolution du schéma de raffinage depuis les années 50 ce qui permettra de mieux comprendre la distribution des principaux procédés dans le schéma de raffinage.

Dans les décennies 50-70, le schéma de raffinage était essentiellement tourné vers la production d'essences, de gazoles pour le transport et vers la production de fuels domestiques et de fuels industriels pour le chauffage. La Figure I-6 montre le schéma d'une raffinerie de cette époque, classiquement nommée *Hydroskimming refinery*.

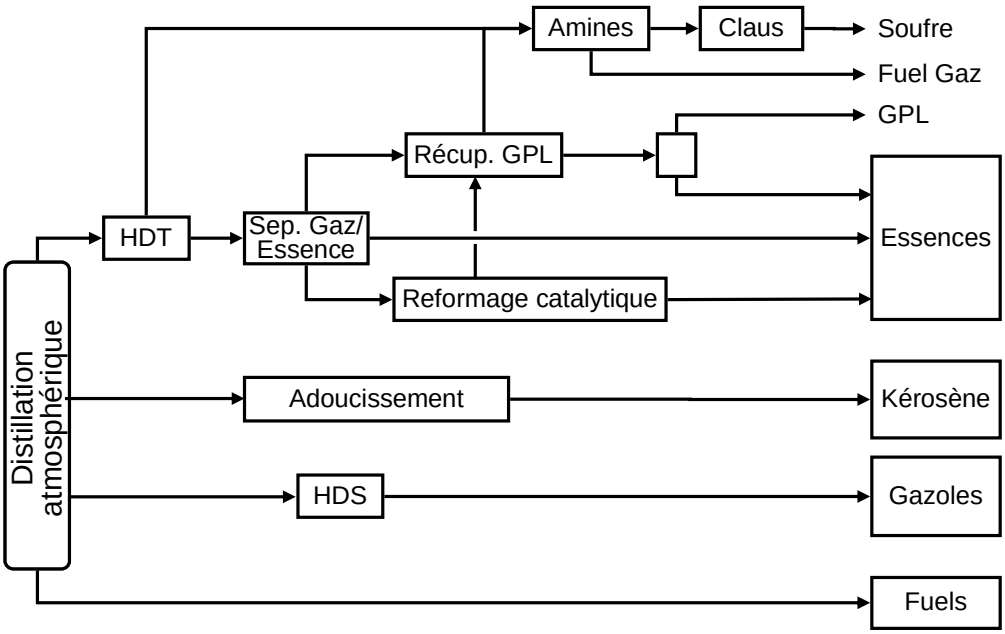


Figure I-6. Schéma de raffinage des années 50-70 **[The Refinery of the Future, 2010 ; Wauquier, 1994]**.

Les principales unités étaient la distillation atmosphérique pour la séparation des différentes fractions pétrolières, le reformage catalytique pour l'augmentation de l'indice d'octane des essences, l'Hydrodésulfuration des gazoles pour éliminer partiellement le soufre et l'adoucissement pour traiter les kérosènes. L'élimination de l'hydrogène sulfuré par lavage aux amines ainsi que les unités de Claus faisaient leur première apparition dans la raffinerie **[Wauquier, 1994]**.

Dans les années 80, le raffinage subit des transformations importantes liées aux deux chocs pétroliers de 1973 et 1979 qui ont provoqué une augmentation importante du prix du pétrole. De plus, il existait un accroissement continu des besoins en carburants et une diminution de la demande des fuels de chauffage (cf. Figure I-10) qui ont été remplacés, pour des raisons économiques, par d'autres énergies plus rentables telles que l'électricité. Pour répondre à cette crise, des procédés ont été donc rajoutés au schéma de raffinage, comme la distillation sous vide, le craquage catalytique, la viscoréduction. Ces procédés permettent de transformer une partie des fractions lourdes du pétrole en produits plus valorisables, comme l'essence et le gazole. La Figure I-7 est un exemple d'un schéma caractéristique d'une raffinerie des années 80.

Dans la décennie 90, les raffineries se sont modifiées à nouveau non pas pour des raisons économiques, mais pour atteindre les nouvelles spécifications de qualité et environnementales, comme l'indice d'octane dans les essences (élimination des additifs au plomb), l'indice de cétane dans les gazoles, la teneur en impuretés (soufre) dans les carburants et les émissions de SO_X de la raffinerie. La Figure I-8 est un exemple d'un schéma typique d'une raffinerie des années 90.

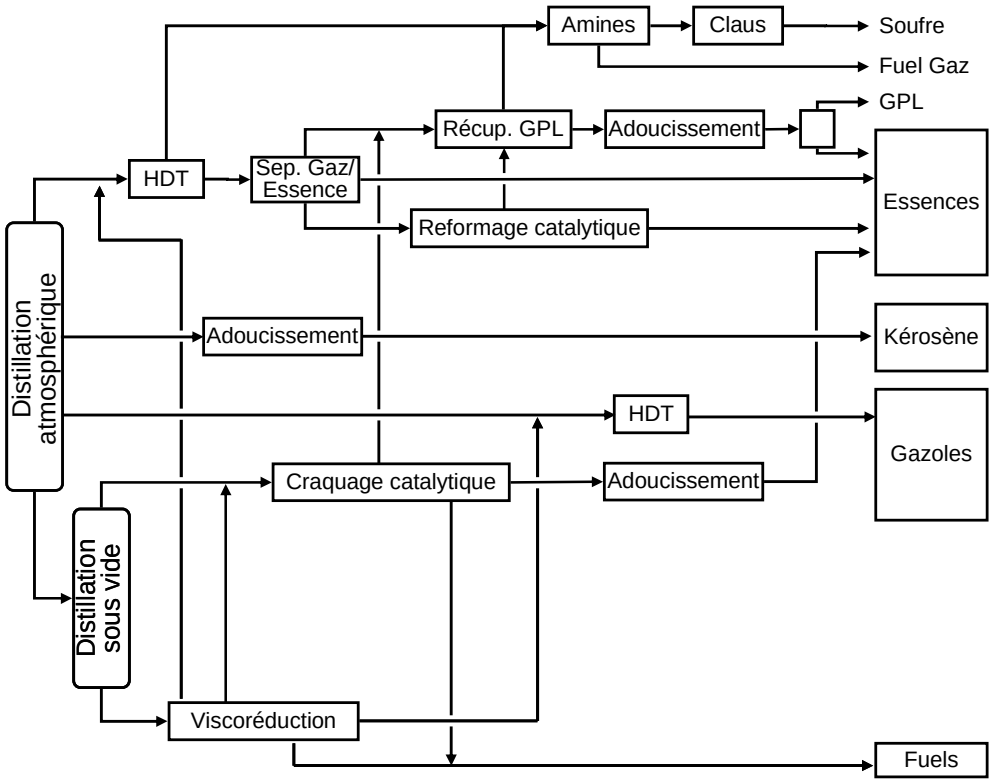


Figure I-7. Schéma de raffinage des années 80 **[The Refinery of the Future, 2010 ; Wauquier, 1994]**.

Les procédés tels que l'isomérisation, l'éthérification (MTBE, TAME) et l'alkylation ont été mis en place afin de produire des essences reformulées sans la présence du plomb. Simultanément, les procédés d'hydrotraitement, comme l'hydrodésulfuration, sont devenu plus poussés afin que de réduire fortement la teneur en impuretés, en particulier le soufre, dans les carburants. Ces modifications entraînent une forte hausse de la demande en hydrogène dans les raffineries.

Depuis les années 90 jusqu'à aujourd'hui, les raffineries continuent à évoluer, surtout sur les procédés de traitement et de valorisation de coupes lourdes. Cela se justifie par la croissance continue de la demande en carburants, l'augmentation des contraintes environnementales (réduction de la teneur en soufre et en aromatiques), la diminution de la consommation de fuels (cf. Figure I-10) et surtout par l'alourdissement du pétrole brut (cf. figures II-11 et II-12). La conversion des résidus lourds confirme l'importance du craquage catalytique pour la production d'essences et accélère la mise en place de l'hydrocraquage pour la production de gazoles. La réduction de la teneur en aromatiques entraine une diminution de l'importance du reformage catalytique au profit des unités d'éthérification, d'alkylation et d'oligomérisation. Le craquage catalytique s'oriente actuellement vers la production d'oléfines légères afin de compenser la réduction des aromatiques dans les essences. On a également assisté à l'entrée de nouveaux procédés de valorisation de coupes lourdes, comme l'hydroconversion des résidus, la cokéfaction ou le désasphaltage

aux solvants. Au niveau des coupes légères, l'isomérisation et la déshydrogénation du n-butane ont fait aussi leur apparition. Un exemple d'un schéma de raffinage d'aujourd'hui est illustré dans la Figure I-9.

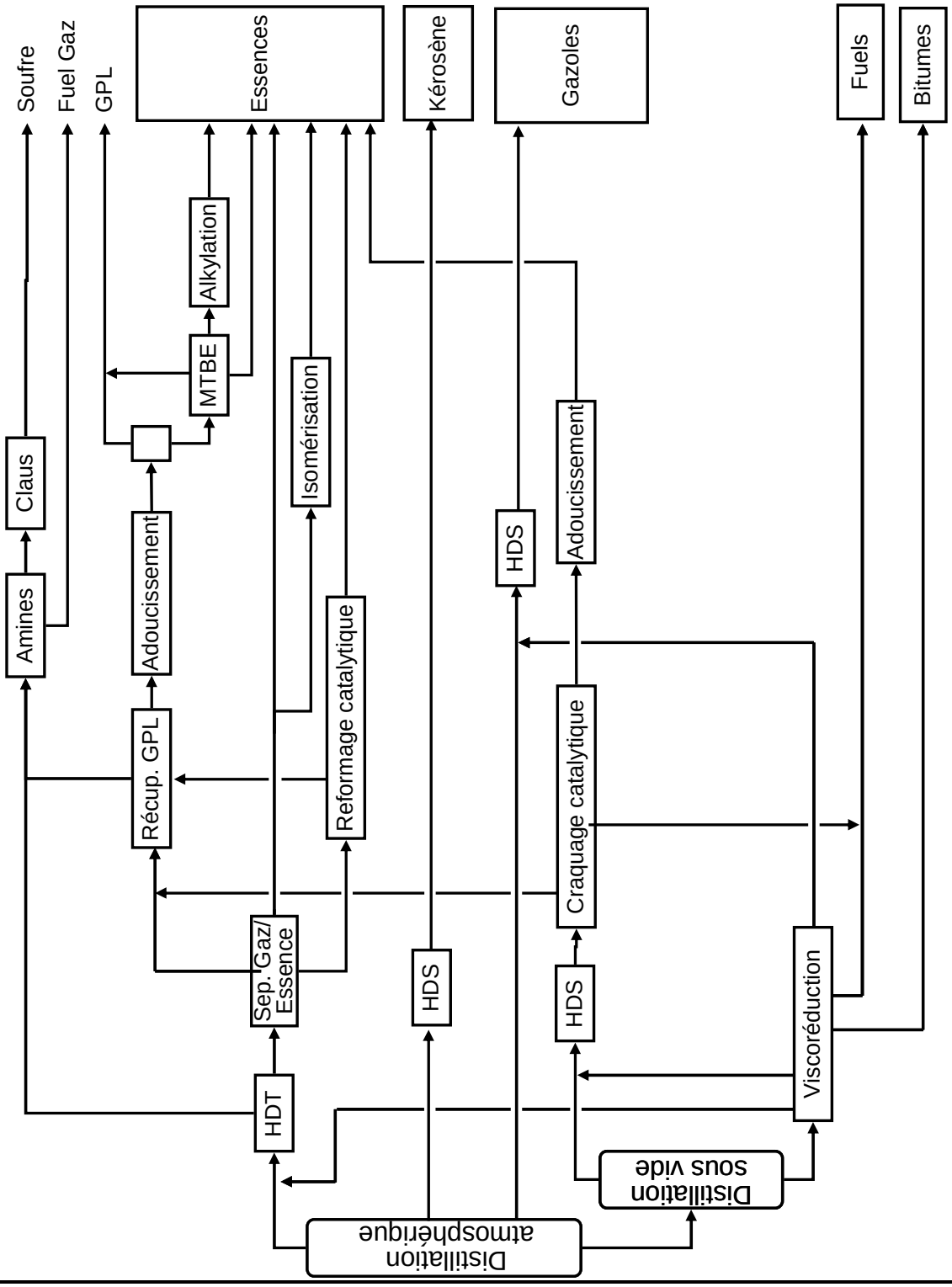


Figure I-8. Schéma de raffinage des années 90 **[The Refinery of the Future, 2010 ; Wauquier, 1994]**.

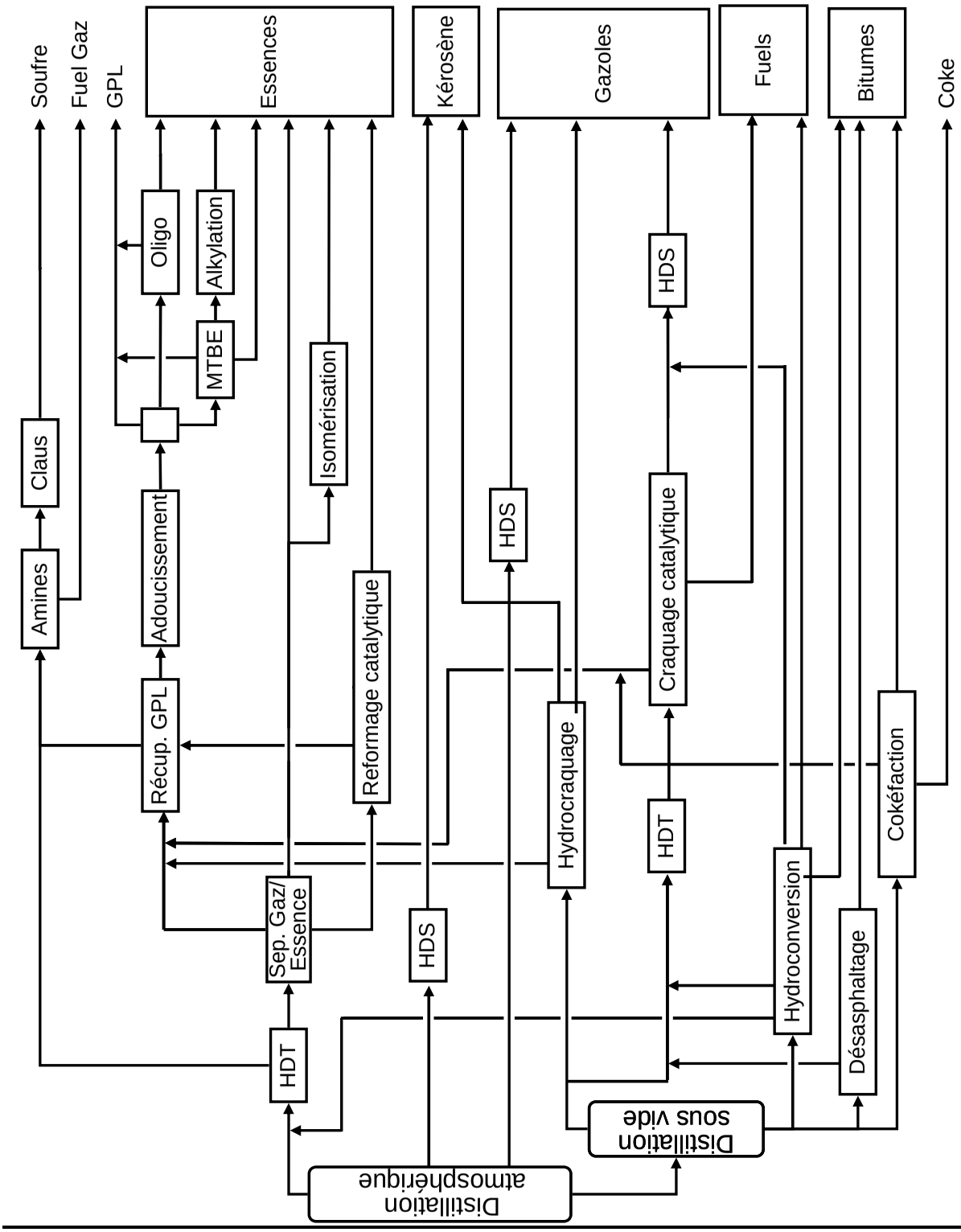


Figure I-9. Schéma de raffinage du 21ième siècle **[The Refinery of the Future, 2010]**.

I.3.8 L'avenir du raffinage

Les carburants dérivés du pétrole correspondent actuellement à 95% des énergies utilisées dans les transports par voie terrestre, maritime et aérienne **[Alazard-Toux, 2011]**.

Au cours des dernières décennies, le monde a assisté à un énorme développement technologique, à l'amélioration de ses infrastructures, à la croissance de la libre circulation des biens et à l'augmentation du tourisme. Ce développement s'est traduit par une croissance du secteur des transports et par conséquent par une augmentation de la consommation de carburants dérivés du pétrole, comme illustré dans la Figure I-10. De plus, dans les années à venir, cette croissance ne ralentira pas, dû aux économies émergentes comme la Chine et l'Inde, où le besoin de mobilité est en augmentation.

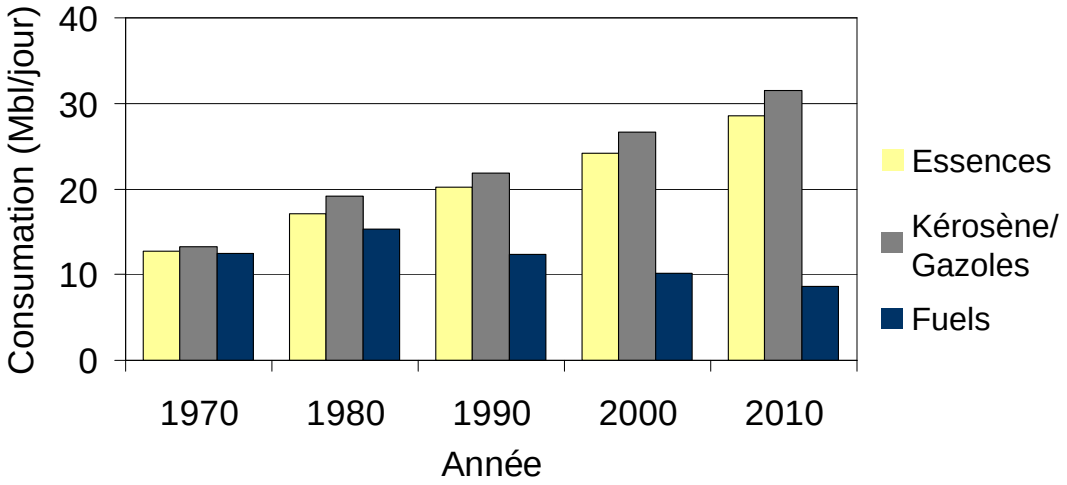


Figure I-10. Évolution temporelle de la consommation mondiale des essences, kérosène/gazoles et fuels en millions baril par jour **[BP Statistical Review, 2012]**.

D'autre part, le pétrole brut sur le marché deviendra de plus en plus lourd. En effet, les réserves des pétroles bruts légers, comme le Brent (cf. Tableau I-1), s'épuisent au profit de pétroles qualifiés de lourds, comme l'Athabasca (cf. Tableau I-1), dont la teneur en résidu est élevée et donc beaucoup plus difficiles à raffiner. L'alourdissement du pétrole brut est confirmé par le type de pétrole brut importé par les États-Unis au cours des vingt dernières années, comme illustré dans les figures II-11 et II-12. La Figure I-11 montre une augmentation de la quantité de bruts lourds ($d > 0.934$ g/cm^3) importé de 2% à 15% au détriment de bruts moyens ($0.825 < d < 0.850$ g/cm^3) qui ont diminué de 32% à 16% en volume de pétrole importé. Cette tendance est également observée dans l'évolution temporelle de la densité moyenne des pétroles bruts comme illustré dans la Figure I-12. Le pétrole brut importé dans les années 70 avait une densité moyenne autours de 0.850 (22 °API), tandis que l'année 2011 la densité est de 0.897 (26 °API). Néanmoins,

l'alourdissement du pétrole brut pourrait être ralenti dans les prochaines années à cause de la récente explotation de pétroles légers non-conventionnels, tels que les huiles de schiste.

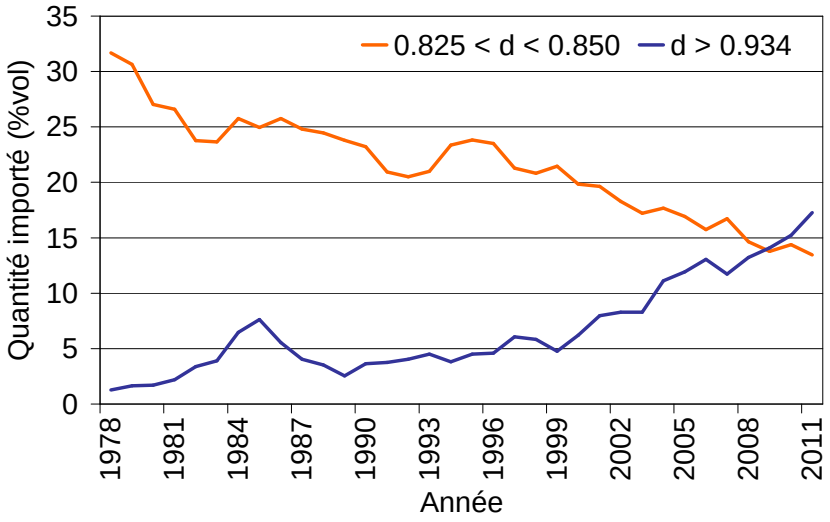


Figure I-11. Évolution temporelle de la quantité de pétrole brut moyen et lourd importé aux États-Unis **[EIA, 2011]**.

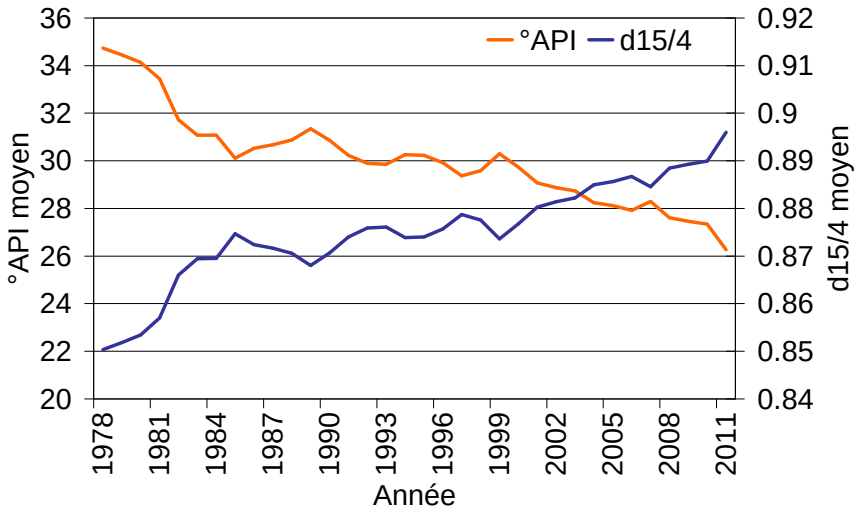


Figure I-12. Évolution temporelle de la densité moyenne du pétrole importé aux États-Unis **[EIA, 2011]**.

Face à l'augmentation de la demande en carburants, la diminution des besoins en fuels lourds et l'alourdissement des pétroles bruts sur le marché, les raffineries seront obligés de convertir de plus en plus la partie lourde du pétrole brut en produits à très forte demande tels que l'essence et le gazole. Pour ce faire, les procédés de raffinage traitant les charges lourdes devront être optimisées de façon à augmenter à la fois la conversion en produits légers et l'élimination des impuretés, comme le soufre, l'azote et les métaux.

I.3.9 Conclusions sur le raffinage

Le raffinage consiste à transformer le pétrole brut en produits de haute valeur commerciale, comme l'essence, le kérosène, les gazoles ou les fuels domestiques. Cette transformation se fait à l'aide de nombreux procédés très variés. Ces procédés comprennent des unités de fractionnement tel que la distillation, les procédés de transformation et de conversion, comme le reformage, l'alkylation, le craquage catalytique ou l'hydrocraquage et les unités de traitement, comme les procédés d'hydrotraitement ou le désasphaltage. Certains sont des procédés purement physiques tels que la distillation et le désasphaltage, d'autres sont plutôt chimiques dans lesquels l'aspect chimique est fondamental, comme l'hydrotraitement ou les procédés de conversion.

I.4 Conclusions du chapitre

Ce chapitre introduit des concepts généraux sur le pétrole brut et son raffinage. Le pétrole brut et ses fractions, les coupes pétrolières, sont des mélanges complexes qui peuvent contenir plusieurs millions de molécules. Ces molécules sont constituées majoritairement d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais peuvent contenir des hétéroatomes, comme le soufre, l’azote et l’oxygène, ainsi que de certains métaux, comme le nickel et le vanadium.

En raison de la complexité des coupes pétrolières, les techniques analytiques disponibles aujourd'hui ne sont pas capables de fournir une caractérisation détaillée des coupes, notamment pour les coupes lourdes. En effet, ces analyses permettent de caractériser une coupe pétrolière soit par l'intermédiaire de ses propriétés moyennes, soit à partir de sa composition décrite sous forme de familles physico-chimiques.

Actuellement, le raffinage de pétrole se fait l'aide de nombreux et très divers procédés. Ces procédés sont des opérations purement physiques, comme la distillation, mais les plus courants sont des procédés chimiques dans lesquels l'aspect chimique est primordial. Néanmoins, il existe un accroissement continu des besoins en carburants, une diminution de la consommation des fuels et un alourdissement progressif des pétroles bruts.

Dans ce contexte, le développement et l'optimisation des procédés de conversion des coupes pétrolières lourdes est devenu un des principaux axes de recherche dans l'industrie du pétrole. Pour cela, il est primordial de disposer de modèles cinétiques détaillés. Ces modèles sont des outils indispensables pour la meilleure compréhension des réactions concernées, ainsi que la prédiction précise des performances du procédé de raffinage.

Ce chapitre donne donc au lecteur les concepts généraux sur le domaine du pétrole qui sont utilisés au cours de ce manuscrit.

I.5 Références

[Adam et al., 2007a] Adam, F., Bertoncini, F., Thiébaut, D., Ensnault, S., Espinat, D., Hennion, M.-C., *"Towards Comprehensive Hydrocarbons Analysis of Middle Distillates by LC–GC×GC",* Journal of Chromatographic Science, 45, 643–649, 2007.

[Adam et al., 2007b] Adam, F., Bertoncini, F., Brodusch, N., Durand, E., Thiébaut, D., … Hennion, M.-C., *"New benchmark for basic and neutral nitrogen compounds speciation in middle distillates using comprehensive two-dimensional gas chromatography",* Journal of chromatography. A, 1148(1), 55–64, 2007.

[Adam, 2010] Adam, F., *"Recherche de sélectivité pour l'analyse moléculaire des distillats moyens par chromatographie multidimensionnelle",* thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, 2010.

[Alazard-Toux, 2011] Alazard-Toux, N., "*Hevy Crude oils in the perspective of world oil demand*" : Heavy Crude Oil - From Geology to Upgrading an Overview, A.Y. Huc (Ed.), 1st ed., Editions Technip, Paris, 2011, Chap. 1.

[Altgelt & Boduszynski, 1994] Altgelt, K.H., Boduszynski, M.M., "*Complementary characterization method*" : Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions, Marcel Dekker, Inc, New York, 1994, 365–393, Chap. 9.

[ASTM D1160] "*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure,*"Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1217] "*Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bingham Pycnometer,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1218] "*Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1266] "*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method),*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D129] "*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General High Pressure Decomposition Device Method),*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1298] "*Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1552] "*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High Temperature Method),*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1747] "*Standard Test Method for Refractive Index of Viscous Materials,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2006] "*Method of Test for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils by the Precipitation Method (Withdrawn 1975),*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2007] "*Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum Derived Oils by the Clay Gel Absorption Chromatographic Method,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2425] "*Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2549] "*Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High Boiling Oils by Elution Chromatography,* "Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2622] "*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X ray Fluorescence Spectrometry,*"Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2786] "*Standard Test Method for Hydrocarbon Types Analysis of Gas Oil Saturates Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2789] "*Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D287] *Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method),*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2887] "*Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2892] "*Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15 Theoretical Plate Column),*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3120] "*Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3228] "*Standard Test Method for Total Nitrogen in Lubricating Oils and Fuel Oils by Modified Kjeldahl Method,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3239] "*Standard Test Method for Aromatic Types Analysis of Gas Oil Aromatic Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3246] "*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Gas by Oxidative Microcoulometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3279] "*Standard Test Method for n Heptane Insolubles,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3701] "*Standard Test Method for Hydrogen Content of Aviation Turbine Fuels by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4045] "*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4052] "*Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4124] "*Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4629] "*Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4808] "*Standard Test Methods for Hydrogen Content of Light Distillates, Middle Distillates, Gas Oils, and Residua by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5002] "*Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5236] "*Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method),*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5291] "*Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5307] "*Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5708] "*Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5762] "*Standard Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat Inlet Chemiluminescence,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5863] "*Standard Test Methods for Determination of Nickel , Vanadium , Iron , and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D6334] "*Standard Test Method for Sulfur in Gasoline by Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D6352] "*Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography*, Annual Book of ASTM standards," 2007.

[ASTM D6445] "*Standard Test Method for Sulfur in Gasoline by Energy Dispersive X ray Fluorescence Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D6730] "*Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100–Metre Capillary (with Precolumn) High Resolution Gas*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D7213] "*Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in the Boiling Range from 100 to 615°C by Gas Chromatography,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D86] "*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D893] "*Standard Test Method for Insolubles in Used Lubricating Oils*," Annual Book of ASTM standards, 2007.

[Biggs et al., 1985] Biggs, W.R., Fetzer, J.C., Brown, R.J., Reynolds, J.G., "*Characterization of vanadium compounds in selected crudes I. Porphyrin and non-porphyrin separation,*" Liquid Fuels Technology, 3(4), 397–421, 1985.

[Boukir et al., 1998] Boukir, A., Guiliano, M., Doumenq, P., El Hallaoui, A., Mille, G., "*Caractérisation structurale d'asphaltènes pétroliers par spectroscopie infrarouge (IRTF). Application à la photo-oxydation,*" Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, 1(10), 597–602, 1998.

[BP Statistical Review, 2012] "*BP Statistical review of world energy,*" 2012, Disponible sur : *http://www.bp.com/statisticalreview*.

[Brandt et al., 1995] Brandt, H.C.A., Hendriks, E.M., Michels, M.A.J., Visser, F., "*Thermodynamic Modeling of Asphaltene Stacking,*" The Journal of Physical Chemistry, 99(26), 10430–10432, 1995.

[Coustet, 2003] Coustet, C., "*Caractérisation du comportement rhéologique des bruts lourds en vue de l'optimisation de leur transport,*" thèse de doctorat de l'université de Bretagne Occidentale, Brest, 2003.

[Dutriez et al., 2010a] Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., Borras, J., Hennion, M.-C., "*Advances in Quantitative Analysis of Heavy Petroleum Fractions by Liquid Chromatography−High-Temperature Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Breakthrough for Conversion Processes,*" Energy & Fuels, 24(8), 4430–4438, 2010.

[Dutriez et al., 2010b] Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., Bertoncini, F., Hennion, M.-C., "*Extended characterization of a vacuum gas oil by offline LC-high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography.,*" Journal of separation science, 33(12), 1787–96, 2010.

[Dutriez et al., 2011] Dutriez, T., Borras, J., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., … Hennion, M.-C., "*Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography,*" Journal of chromatography. A, 1218(21), 3190–9, 2011.

[Dutriez, 2010] Dutriez, T., "*Chromatographie multidimensionnelle : vers une caractérisation moléculaire étendue des charges type distillat sous vide et la compréhension de leur réactivité à l'hydrotraitement,*" thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, 2010.

[EIA, 2011] "*Percentages of Total Imported Crude Oil by API Gravity,*" 2011, Disponible sur : *http://www.eia.gov/dnav/pet/pet_pri_ipct_k_m.htm.*

[Eyssautier et al., 2011] Eyssautier, J., Levitz, P., Espinat, D., Jestin, J., Gummel, J., … Barré, L., "*Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and X-ray scattering.,*" The journal of physical chemistry. B, 115(21), 6827–37, 2011.

[Eyssautier et al., 2012] Eyssautier, J., Frot, D., Barré, L., "*Structure and dynamic properties of colloidal asphaltene aggregates.,*" Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 28(33), 11997–2004, 2012.

[Fischer & Fischer, 1974] Fischer, I., Fischer, P., "*Analysis of high-boiling petroleum streams by high-resolution mass spectrometry,*" Talanta, 21(8), 867–875, 1974.

[Gorbaty & Kelemen, 2001] Gorbaty, M.L., Kelemen, S.R., "*Characterization and reactivity of organically bound sulfur and nitrogen fossil fuels,*" Fuel Processing Technology, 71(1-3), 71–78, 2001.

[Goulon et al., 1984] Goulon, J., Retournard, A., Friant, P., Goulon-Ginet, C., Berthe, C., … Neff, B., "*Structural characterization by X-ray absorption spectroscopy (EXAFS/XANES) of the vanadium chemical environment in Boscan asphaltenes,*" Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (6), 1095, 1984.

[Groenzin & Mullins, 2000] Groenzin, H., Mullins, O.C., "*Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources,*" Energy & Fuels, 14(3), 677–684, 2000.

[HPI Crude Assay, 2010] HCAMS - Haverly Systems, "*HPI Crude Assay*, " 2010.

[IP 346] "*Determination of polycyclic aromatics (PCA) in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions - Dimethyl sulphoxide extraction refractive index method,*" Standard Methods for the Analysis & Testing of Petroleum and Related Products, and British Standard 2000 Parts, 2011.

[Leprince, 1998] Leprince, P., "*Procédés de transformation* : Le Raffinage Du Pétrole*,*" Editions Technip, 1998, Chap. 3.

[Marques et al., 2011] Marques, J., Maget, S., Verstraete, J.J., "*Improvement of Ebullated-Bed Effluent Stability at High Conversion Operation,*" Energy & Fuels, 25(9), 3867–3874, 2011.

[McKenna et al., 2010] McKenna, A.M., Blakney, G.T., Xian, F., Glaser, P.B., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., "*Heavy Petroleum Composition. 2. Progression of the Boduszynski Model to the Limit of Distillation by Ultrahigh-Resolution FT-ICR Mass Spectrometry,*" Energy & Fuels, 24(5), 2939–2946, 2010.

[Merdrignac & Espinat, 2007] Merdrignac, I., Espinat, D., "*Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art,*" Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 62(1), 7–32, 2007.

[Mitra-Kirtley et al., 1993] Mitra-Kirtley, S., Mullins, O.C., Van Elp, J., George, S.J., Chen, J., Cramer, S.P., "*Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy,*" Journal of the American Chemical Society, 115(1), 252–258, 1993.

[Mullins et al., 2012] Mullins, O.C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A.E., Barré, L., … Zare, R.N., "*Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model,*" Energy & Fuels, 26(7), 3986–4003, 2012.

[Murgich et al., 1999] Murgich, J., Abanero, J.A., Strausz, O.P., "*Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand,*" Energy & Fuels, 13(2), 278–286, 1999.

[Sarret et al., 1999] Sarret, G., Connan, J., Kasrai, M., Bancroft, G.M., Charrié-Duhaut, A., … Eybert-Bérard, L., "*Chemical forms of sulfur in geological and archeological asphaltenes from Middle East, France, and Spain determined by sulfur K- and L-edge X-ray absorption near-edge structure spectroscopy,*" Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(22), 3767–3779, 1999.

[Sheu, 2002] Sheu, E.Y., "*Petroleum AsphaltaneProperties, Characterization, and Issues,*" Energy & Fuels, 16(1), 74–82, 2002.

[The Chemistry and Technology of Petroleum, 1991] Speight, J.G., "*The Chemistry and Technology of Petroleum*," 2nd ed., CRC Press, 1991.

[The Refinery of the Future, 2010] Speight, J.G., "*The Refinery of the Future,*" Elsevier, 2010.

[Verstraete et al., 2011] Verstraete, J.J., Guillaume, D., Roy Auberger, M., "*Catalytic hydrotreatment and hydroconversion: Fixed bed, moving bed, ebullated bed and entrained bed* : Heavy Crude Oil - From Geology to Upgrading an Overview, A.-Y. Huc (Ed.), 1st ed., Editions Technip, Paris, 2011, Chap. 18.

[Wauquier, 1994] Wauquier, J.-P., "*Pétrole brut - Produits pétroliers - Schémas de fabrication*" : Le Raffinage Du Pétrole, Editions Technip, Paris, 1994, Chap. 1.

[Yen et al., 1961] Yen, T.F., Erdman, J.G., Pollack, S.S., "*Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction,*" Analytical Chemistry, 33(11), 1587–1594, 1961.

Chapitre II - Étude bibliographique

Plan du chapitre

L'objectif du présent travail est de développer une méthodologie de modélisation cinétique des procédés traitant de charges lourdes qui permettra d'obtenir des informations plus détaillées que celles données par les modèles utilisées aujourd'hui **[Weekman, 1979 ; Mosby et al., 1986]**. Cette méthodologie consiste à modéliser les réactions des procédés traitant les charges lourdes selon une approche moléculaire qui aura deux étapes clés : la reconstruction moléculaire de la charge du procédé et la simulation des réactions par une approche stochastique.

Le but de ce chapitre est de présenter une étude bibliographique sur la modélisation de procédés de raffinage, ainsi que sur les deux étapes de la méthodologie, afin de justifier la structure de la méthodologie proposé.

Dans la première partie de l'étude bibliographique, les différents types de modèles seront présentés en mettant en évidence leurs avantages et inconvénients. Ensuite, un résumé de différentes méthodes de reconstruction moléculaire existantes dans la littérature sera montré. Finalement, une étude similaire sera effectuée pour les différentes approches utilisées pour simuler un système réactionnel.

II.1 Modélisation cinétique de procédés de raffinage

Les modèles cinétiques dans les procédés de raffinage peuvent être classés en 3 grandes familles selon le niveau de détail moléculaire envisagé : les modèles de regroupement par familles **[Weekman & Nace, 1970 ; Mosby et al., 1986]**, les modèles moléculaires **[Liguras & Allen, 1989 ; Neurock et al., 1990 ; Quann & Jaffe, 1996]** et les modèles mécanistiques **[Froment, 2005]**.

Les modèles par regroupement (*lumps* en anglais) sont les modèles les plus simples et les plus utilisées dans la modélisation de procédés de raffinage. Ils consistent à regrouper les molécules en familles, selon les propriétés physiques ou chimiques, et puis à développer un réseau réactionnel regroupé à partir de ces familles. Ces modèles sont très peu exigeants au niveau de la caractérisation des coupes pétrolières et du temps de calcul, mais ils requirent un travail expérimental important. En effet, ces modèles sont généralement peu robustes.

A l'opposé, les modèles mécanistiques constituent une approche plus fondamentale utilisant un réseau réactionnel complexe qui prend en compte les étapes élémentaires des réactions et par conséquent leurs intermédiaires de réaction. Ils fournissent une description très détaillée de la cinétique des procédés, mais ils requirent une caractérisation moléculaire des coupes pétrolières et un temps de calcul très élevé.

Dans un niveau intermédiaire entre les deux types de modèles précédents se trouvent ceux qui sont appelés des modèles moléculaires. Dans ces modèles, la cinétique

est décrite au niveau moléculaire sans utiliser explicitement les intermédiaires de réactions. Les réactifs et les produits de ces modèles sont donc des molécules ou des regroupements d'isomères structuraux, chacun représenté par une molécule, et liés entre eux par une réaction représentée au niveau moléculaire. Ces réactions sont composées de plusieurs étapes élémentaires qui sont résumées dans la loi de vitesse et dans la constante cinétique globale associées aux réactions moléculaires. Ces modèles peuvent être vue comme un modèle de regroupement par rapport aux modèles mécanistiques, mais elles possèdent un certain niveau de connaissance chimique qui les rend plus robuste que les modèles de regroupement.

II.1.1 Les modèles de regroupement par famille

Les modèles de regroupement par famille représentent l'origine de la modélisation cinétique des procédés de raffinage **[Weekman, 1979]**. Au début de la deuxième moitié du 20ième siècle, époque du développement des premiers modèles cinétiques, la caractérisation des coupes pétrolières se faisait à l'aide de propriétés globales et de quelques techniques de séparation simples, comme la distillation. L'absence d'information moléculaire ne permettait que le développement de modèles de regroupement, ou modèles de *lumping*.

Ces modèles consistent donc à regrouper les molécules ayant des propriétés communes en familles, ou *lumps*. En général, le regroupement ne s'effectue pas par rapport à la réactivité des molécules, mais plutôt selon leurs propriétés physiques, comme la température d'ébullition (distillation), ou chimiques, comme la polarité (SARA) ou la structure chimique (spectrométrie de masse). Le réseau réactionnel se construit en reliant les familles de réactifs et les familles de produits par des chemins réactionnels comme s'il s'agissait de transformations entre molécules. Il est important de noter que chaque chemin réactionnel entre familles peut ainsi regrouper un grand nombre de réactions entre molécules. À chaque chemin réactionnel est ensuite attribué une constante cinétique et une équation de vitesse, souvent caractérisée par un simple ordre de réaction. Certains modélisateurs introduisent des phénomènes physiques ou thermodynamiques, comme l'adsorption dans le catalyseur et l'équilibre des réactions, afin d'améliorer le modèle. Les constantes et les ordres de réaction, ainsi que les constantes d'adsorption et d'équilibre, sont alors les paramètres du modèle qui sont ajustés par comparaison à des données expérimentales.

Ces modelés sont particulièrement intéressants pour le cas où le mélange réactionnel est très difficile à caractériser, comme par exemple les coupes lourdes. C'est pourquoi, il est possible de trouver dans la littérature des modèles de regroupement pour le craquage catalytique **[Weekman & Nace, 1970 ; Jacob et al., 1976 ; Pitault et al., 1994 ; Ancheyta-Juárez et al., 1999 ; Corma et al., 2005 ; Feiyue & Huixin, 2012]**, pour l'hydrocraquage **[Stangeland, 1974 ; Köseoğlu & Phillips, 1987, 1988 ; Schweitzer & Kressmann, 2004 ;**

Sanchez et al., 2005], pour la pyrolyse et l'hydropyrolyse **[Parnas & Allen, 1988 ; Trauth, 1993]** et pour l'hydrotraitement **[Mosby et al., 1986 ; Gray, 1990 ; Haulle, 2002 ; Charon-Revellin, 2006 ; Verstraete et al., 2007 ; Ferreira et al., 2010 ; Charon-Revellin et al., 2011]**.

Initialement, les modèles de regroupement étaient constitués de trois ou quatre familles reliées par trois à quatre chemins réactionnels. Néanmoins, au cours du temps le réseau réactionnel est devenu de plus en plus complexe par l'augmentation du nombre de familles et de chemins réactionnels. Cela s'explique par l'évolution des techniques analytiques qui a conduit à une caractérisation plus fine des coupes pétrolières. En plus, la sévérisation des contraintes environnementales et de qualité sur les produits pétroliers force le raffineur à disposer d'une connaissance chimique de plus en plus fine de leurs procédés et par conséquent de demander de modèles de plus en plus précis. La Figure II-1 illustre un exemple de l'évolution de ces modèles pour l'hydrotraitement de coupes lourdes.

Les principaux avantages de ces modèles sont la simplicité et la facilité de la mise en œuvre. Au niveau de la caractérisation de la charge, les regroupements sont le plus souvent directement basés sur les propriétés physiques ou chimiques fournies par les analyses de charge. Au niveau du modèle, cette approche se résume à résoudre un système de quelques équations différentielles assez simples. Grâce à leur simplicité, ces modèles sont très peu exigence au niveau de la puissance de calcul, ce qui se traduit par un temps de calcul très faible. C'est pourquoi, ils sont toujours très utilisés au cours ces dernières décennies dans la modélisation de procédés de raffinage.

Toutefois, ces méthodes de regroupement ont des inconvénients. Leur principal défaut concerne le regroupement des molécules par propriétés et non par réactivités. De plus, ces modèles sont basés sur l'hypothèse que les propriétés des familles de molécules n'évoluent pas au cours de la réaction, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Un autre inconvénient est lié au fait que ce type de modèle n'est pas basé sur une théorie cinétique, mais sur une optimisation de paramètres à partir des résultats expérimentaux obtenus pour un certain type de coupe pétrolière dans un certain domaine de conditions opératoires (température, pression, catalyseur, etc..). De ce fait, le modèle n'est valable que dans ces conditions opératoires et pour ce type de coupe pétrolière. Ces modèles sont aussi limités au niveau de l'estimation des propriétés de l'effluent dû au fait que celles-ci sont déterminées, dans la plupart du temps, à partir des corrélations empiriques. Finalement, dans le cadre des coupes pétrolières lourdes, le nombre d'analyses disponibles est très faible, et les familles et les schémas réactionnels regroupés deviennent trop simplifiés par rapport à la complexité de la coupe.

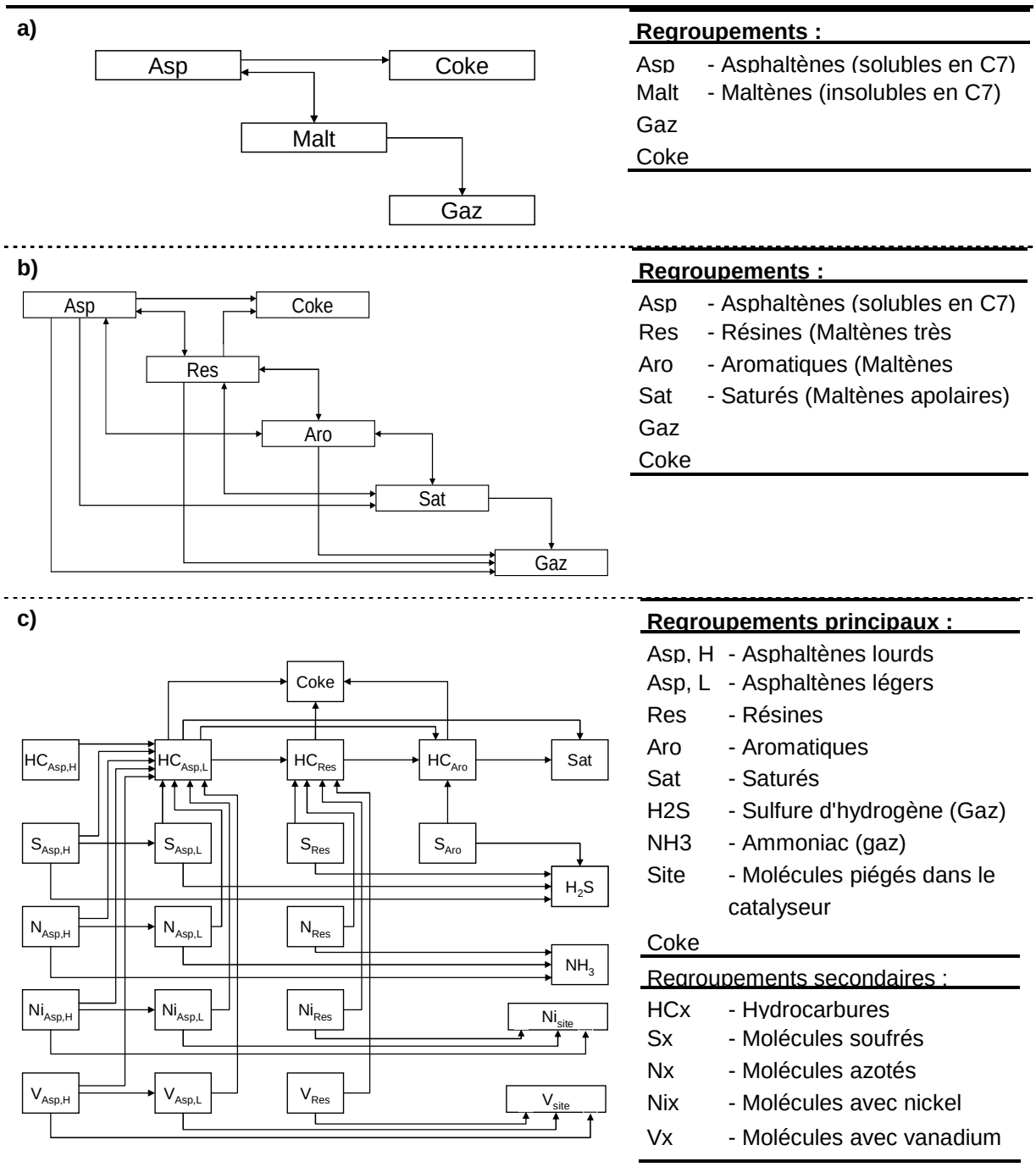


Figure II-1. Modèles cinétiques à 4 lumps (a) **[Köseoğlu & Phillips, 1987]**, à 6 lumps (b) **[Köseoğlu & Phillips, 1988]** et à 23 lumps (c) **[Ferreira et al., 2010]** de l'hydrotraitement de coupes lourdes.

II.1.2 Les modèles mécanistiques

Contrairement aux modèles de regroupement, les modèles mécanistiques ne sont pas développées à partir de familles de molécules, mais en utilisant les molécules elles-mêmes. Ces modèles prennent en compte les mécanismes chimiques et des théories cinétiques moléculaires pour la mise en place du réseau réactionnel. Ce réseau est généralement composé d'étapes élémentaires (ex. protonation / déprotonation, craquage par

β-scission, isomérisation, abstraction d'hydrure, scission homolytique, abstraction d'un radical H•, recombinaison de radicaux, etc..), chacune caractérisée par une réaction fondamentale associée à la formation et à la disparition d'intermédiaires de surface dans le cas des réactions catalytiques, ou de radicaux libres dans le cas des réactions thermiques. Le réseau est donc généré à partir de la connaissance chimique de la charge à traiter, des réactions élémentaires envisageables et des intermédiaires réactionnels qu'il est possible de créer. Les paramètres du modèle (constantes cinétiques, constantes d'adsorption, etc.) sont estimés soit à partir d'expérimentation sur molécules modèles ou sur charges réelles, soit à partir d'une approche théorique, comme les calculs ab initio **[Xiao et al., 1997 ; Saeys et al., 2004]**, les événements constitutifs **[Clymans & Froment, 1984 ; Baltanas & Froment, 1985 ; Froment, 2005]** ou les QSAR[‡] (*Quantitative Structure-Activity Relationships*), ici nommées QS/RCs (*Quantitative Structure/ Reactivity Correlations*) **[Mochida & Yoneda, 1967a, 1967b, 1967c ; Mochida et al., 1967 ; Moreau et al., 1988 ; Landau et al., 1993 ; Korre, 1994]**. Les QS/RCs sont des corrélations qui peuvent être utilisées pour estimer les réactivités à partir de la structure d'une molécule. L'approche théorique est particulièrement intéressante parce qu'elle limite fortement l'expérimentation dans la mise en œuvre de la méthode, ainsi que le nombre de paramètres à estimer.

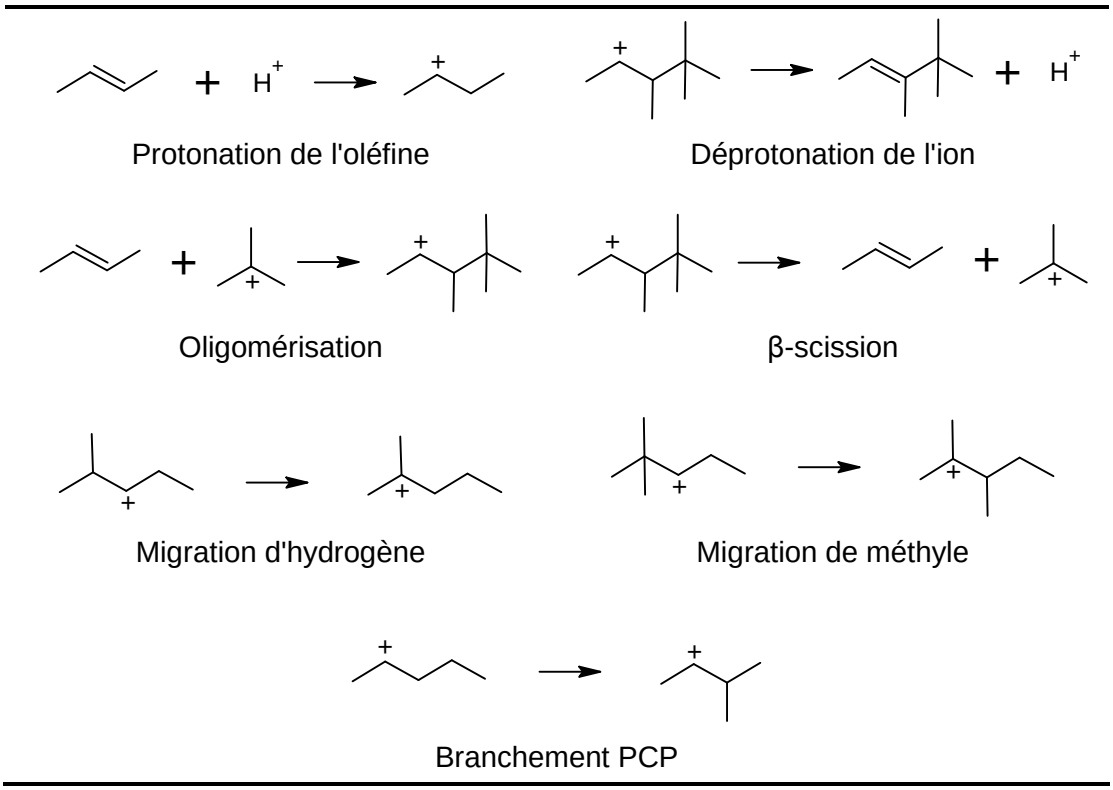
Plusieurs auteurs ont déjà travaillé sur les modèles mécanistiques. L'équipe de Klein a modélisé, en utilisant une approche LFER (*Linear Free Energy Relationships*) **[Hammett, 1937]**, le procédé de craquage catalytique **[Watson et al., 1996, 1997a, 1997b, 1997c]**, de l'hydrocraquage **[Russell et al., 1994 ; Russell, 1995]**, et du craquage thermique **[Nigam & Klein, 1993 ; Broadbelt et al., 1994 ; Walter & Klein, 1995]**. L'équipe de Froment, à la fois à l'Université de Gand et à l'Université de Texas A&M, et par la suite également l'équipe de Marin, ont proposé des modèles basés sur la théorie des événements constitutifs pour l'hydrocraquage **[Baltanas & Froment, 1985 ; Baltanas et al., 1989 ; Vynckier & Froment, 1991 ; Svoboda et al., 1995 ; Martens & Marin, 2001 ; Thybaut & Marin, 2003 ; Laxmi Narasimhan et al., 2006 ; Thybaut et al., 2009 ; Choudhury et al., 2010]**, le craquage thermique **[Clymans & Froment, 1984 ; Hillewaert et al., 1988 ; Wauters & Marin, 2001 ; Van Geem et al., 2008]**, le craquage catalytique **[Feng et al., 1993 ; Dewachtere et al., 1999 ; Beirnaert et al., 2001 ; Moustafa & Froment, 2003 ; Quintana-Solórzano et al., 2010]**, le reformage catalytique **[Sotelo-Boyás & Froment, 2009]** et l'alkylation **[Martinis & Froment, 2006]**. En utilisant aussi la théorie des événements constitutifs, plusieurs travaux

[‡] QS/RC et QSAR sont des corrélations semi-empiriques d'estimation de réactivités basées sur le concept LFER (Linear Free Energy Relationships) de Hammett **[Hammett, 1937]**, où les termes d'énergie libre ont été remplacés par des indices de réaction **[Korre, 1994]**.

ont été effectués au sein de l'IFP Energies nouvelles pour modéliser l'hydrocraquage de paraffines **[Schweitzer et al., 1999 ; Valéry, 2002 ; Valéry et al., 2007 ; Mitsios et al., 2009 ; Guillaume et al., 2011]**, l'isomérisation de n-butane **[Guillaume et al., 2003 ; Surla et al., 2004]**, le reformage catalytique **[Cochegrue et al., 2011]** et l'oligomérisation d'oléfines **[Guillaume, 2006 ; Shahrouzi et al., 2008 ; Shahrouzi, 2010]**.

A titre d'exemple de ce type de modèles, le Tableau II-1 illustre les étapes élémentaires qui ont été utilisées par Shahrouzi **[Shahrouzi et al., 2008 ; Shahrouzi, 2010]** lors de modélisation du procédé d'oligomérisation d'oléfines par une approche d'événements constitutifs. Les molécules ainsi que les intermédiaires sont décrits à l'aide de matrices de connectivité.

Tableau II-1. Etapes élémentaires de l'oligomérisation d'oléfines sur un catalyseur acide **[Shahrouzi et al., 2008]**.



Les différents types d'étapes élémentaires sont donc appliqués sur toutes les molécules et intermédiaires afin d'obtenir un réseau réactionnel qui contient toutes les réactions entre toutes les molécules envisageables. Les paramètres cinétiques des étapes élémentaires d'oligomérisation d'oléfines sont estimés à l'aide de la théorie des états de transition et de la théorie des événements constitutifs. Ces théories permettent de définir des constantes cinétiques fondamentales pour chaque type d'événement élémentaire, liant ainsi les paramètres cinétiques entre eux. Ces constantes cinétiques fondamentales dépendent seulement du type de réaction (protonation / déprotonation, oligomérisation, etc.) et des nombres de symétries du réactif et du complexe activé. De ce fait, les paramètres cinétiques

du modèle se résument aux constantes cinétiques fondamentales ce qui réduit fortement le nombre de paramètres à estimer.

Toutefois il est important de noter que plus la molécule est grande, plus le nombre d'intermédiaires sera grand et par conséquence plus le nombre d'étapes élémentaires deviendra important. En effet, la taille du réseau réactionnel, c'est-à dire le nombre d'intermédiaires et d'étapes élémentaires, augmente exponentiellement avec la taille des molécules, comme illustré dans la Figure II-2 pour le cas de l'oligomérisation d'oléfines.

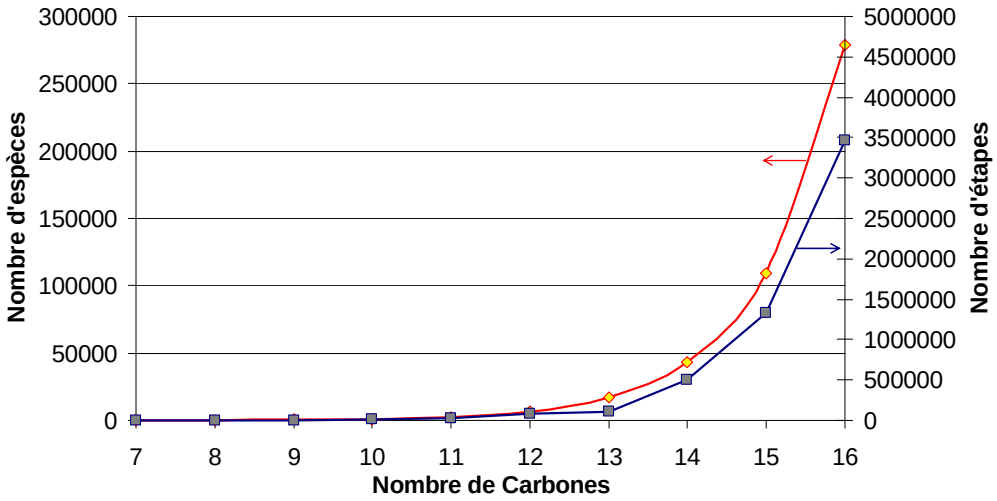


Figure II-2. Variation du nombre d'espèces intermédiaires et d'étapes élémentaires par rapport à la taille maximale des molécules dans l'oligomérisation d'oléfines **[Shahrouzi, 2010]**

Ce fait peut représenter une énorme entrave à la modélisation de procédés traitant les coupes lourdes parce que la taille du réseau réactionnel devient tellement important que ce type de modèle est pratiquement ingérable. Afin de contourner cette contrainte, certains auteurs proposent de méthodes de réduction du réseau réactionnel soit par des hypothèses simplificatrices basées sur de connaissances chimiques expérimentales associées au procédé étudié, soit par un regroupement des molécules qui sont en équilibre thermodynamique après génération du réseau complet **[Martens & Marin, 2001 ; Kumar & Froment, 2007 ; Cochegrue et al., 2011]**, soit par des méthodes stochastiques **[Mizan et al., 1998 ; Shahrouzi et al., 2008]** qui permettent d'identifier les réactions les plus probables.

Le principal avantage de ces modèles est lié au fait que le réseau réactionnel est développé à partir de molécules et non de familles de molécules. En utilisant des molécules et des intermédiaires réactionnels, le modèle prend en compte une grande partie de la connaissance chimique des réactions mises en œuvre dans le procédé, ainsi que la composition détaillée de la charge étudiée. C'est pourquoi ces modèles peuvent être appliquées à différents types de charge, même si les paramètres ont été optimisés sur une

seule charge. Finalement, en travaillant au niveau moléculaire, elles permettent également d'estimer toutes les propriétés du mélange réactionnel à partir de cette information détaillée.

Néanmoins, deux grands inconvénients sont liés aux modèles mécanistiques. Le premier inconvénient concerne la nécessité de disposer d'une caractérisation moléculaire très précise de la charge à étudier. En effet, ce type de modèles nécessite de connaître les molécules présentes dans la charge ainsi que leurs fractions molaires. Les deux options possibles pour résoudre ce problème sont soit de développer des techniques analytiques plus puissantes qui fournissent une caractérisation plus détaillé des coupes pétrolières, soit d'essayer de reconstruire le mélange à partir d'analyses parcellaires (cf. section II.2).

Le deuxième défaut provient de la taille du réseau réactionnel utilisé pour simuler la cinétique du procédé. Pour résoudre cet inconvénient, certains auteurs ont proposé de techniques de simplification du réseau réactionnel, soit par regroupement *a posteriori* des espèces chimiques ou réactions **[Vynckier & Froment, 1991 ; Cochegrue et al., 2011]**, soit par génération stochastique du réseau **[Mizan et al., 1998 ; Faulon & Sault, 2001 ; Shahrouzi et al., 2008]**, soit par l'approche de l'ensemencement **[Watson et al., 1996 ; Joshi, 1998 ; Joshi et al., 1999]**. Ces techniques sont envisageables pour des procédés traitant de charges moyennement lourdes, comme les distillats sous vide, mais ce n'est pas le cas pour les charges lourdes, comme le résidu sous vide. En effet, le nombre de molécules et la quantité de réactions du réseau réactionnel complet sont tels que sauf dans le cas de simplifications extrêmes, celui-ci reste très difficile à gérer numériquement. Une possibilité envisageable pour le problème de la taille du réseau est d'utiliser de modèles moléculaires. Les modèles mécanistiques peuvent être utilisé au niveau de la recherche et développement des procédés, mais très difficilement pour un suivi de procédé industriel en temps réel.

II.1.3 Les modèles moléculaires

Les modèles moléculaires sont une approche intermédiaire entre les modèles de regroupement et les modèles mécanistiques. En effet, dans ce type de modèles les espèces réactives et produites peuvent être décrites par une sélection de molécules **[Liguras & Allen, 1989, 1989 ; Neurock et al., 1989, 1990 ; Neurock, 1992 ; Russell, 1995 ; Campbell, 1998 ; Campbell et al., 2009]** ce qui les rapproche des modèles mécanistiques, mais aussi par des regroupements fins de molécules, comme les isomères structuraux, **[Quann & Jaffe, 1992, 1996 ; Christensen et al., 1999 ; Zhang, 1999 ; López-García et al., 2010]**. Le réseau réactionnel est caractérisé par des schémas réactionnels qui font la liaison entre les molécules, ou groupe de molécules, réactives et produites. Dans ces schémas, l'ensemble des plusieurs étapes élémentaires sont résumés dans une réaction au niveau moléculaire et caractérisés par une loi de vitesse et une constante cinétique globale.

Les étapes élémentaires ayant été regroupés en un schéma réactionnel global, le nombre d'espèces (molécules et intermédiaires) et la taille du réseau réactionnel sont donc fortement réduits. La mise en place du réseau est faite à partir des connaissances chimiques liées au procédé modélisé. Les paramètres du modèle sont déterminés soit à partir de l'expérimentation, soit à partir d'une méthode qui estime la réactivité d'une molécule à partir de sa structure, comme les QS/RCs (*Quantitative Structure/ Reactivity Correlations*) (cf. section II.1.2)

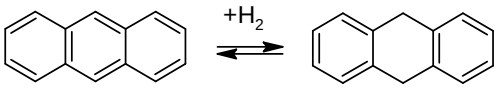
Plusieurs auteurs ont appliqué ce type de modèles cinétiques aux procédés de conversion. En utilisant des molécules clés comme réactifs et produits, Liguras et Allen **[Liguras & Allen, 1989, 1989]** ont proposé un modèle pour le craquage thermique, alors que Neurock **[Neurock et al., 1990 ; Neurock, 1992]** et Joshi **[Joshi, 1998 ; Joshi et al., 1999]** ont développé un modèle pour la pyrolyse des coupes asphalténiques et le reformage de naphta respectivement. D'autre part, Quann et Jaffe **[Quann & Jaffe, 1992, 1996 ; Christensen et al., 1999]** ont appliqué ce type de modèles dans le cas de craquage catalytique et hydrocraquage, en regroupant les molécules à travers de vecteurs SOL (*Structure Oriented Lumping*). Dans le même esprit, Zhang **[Zhang, 1999]** a simulé un procédé d'hydrogénation des aromatiques et Lopez Garcia et coll. **[López-García et al., 2010]** ont simulé un procédé d'hydrotraitement de gazoles.

Pour illustrer ce type de modèles, l'exemple de la modélisation de l'hydrotraitement de gazoles LCO (*Light Cycle Oil*) proposé par Lopez Garcia et coll. **[López-García et al., 2010]** peut être donné. Au niveau de la caractérisation de charges pétrolières, les auteurs appliquent la méthode de reconstruction statistique pour obtenir une matrice contenant les fractions molaires de différents regroupements structuraux. Ces regroupements sont classés par familles chimiques (lignes) et par nombre d'atomes de carbone (colonnes). Les fractions molaires sont obtenues à l'aide d'une méthode statistique qui utilise des données analytiques expérimentales et une hypothèse de distribution de la longueur des chaînes alkyle. Des explications plus détaillées sont fournies dans la section II.2.1.5.

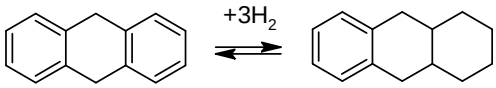
Au niveau cinétique, le schéma réactionnel a été mise en place à partir de connaissances chimiques expérimentales associées au procédé étudié. Le Tableau II-2 résume les familles de réactions considérées par Lopez Garcia et coll. Après avoir défini les familles de réactions et ayant la matrice de regroupements structuraux, le réseau réactionnel est facilement obtenu. Les valeurs des paramètres du modèle (constantes cinétiques et constantes d'adsorption) ont été estimées à partir des données expérimentales issues de tests pilote.

Tableau II-2. Famille de réactions du modèle l'hydrotraitement de gazoles LCO proposé par Lopez Garcia et coll. **[López-García et al., 2010]**.

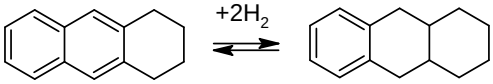
Hydrodésaromatisation



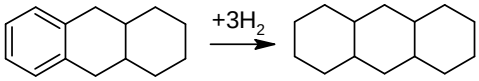
Triaromatiques



Diaromatiques en consumant 3 H_2

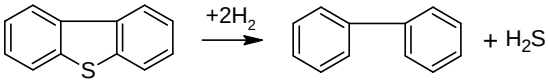


Diaromatiques en consumant 2 H_2

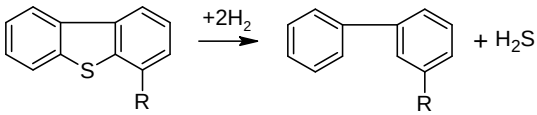


Monoaromatiques

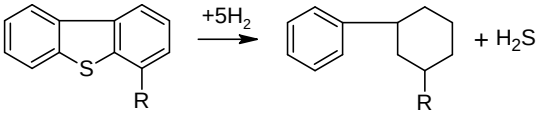
Hydrodésulfuration



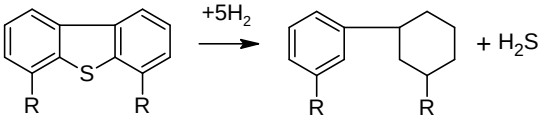
Alkyldibenzothiophène



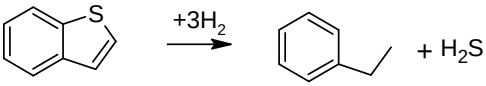
4 - alkyldibenzothiophène



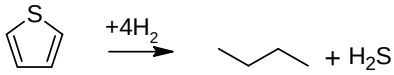
4 - alkyldibenzothiophène après hydrogénation du cycle voisin



4,6 - alkyldibenzothiophène après hydrogénation du cycle voisin

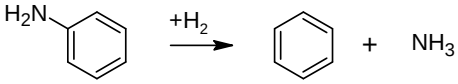


Benzothiophène

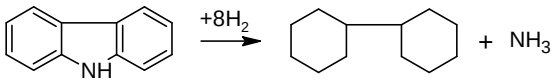


Thiophène

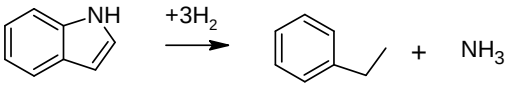
Hydrodésazotation



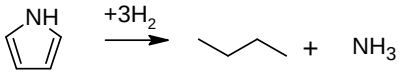
Composé basique (Pyridine, Aniline)



Carbazole



Indole



Pyrrole

Du fait que les modèles moléculaires sont basés sur la connaissance chimique, ceux-ci présentent en partie les mêmes avantages que les modèles mécanistiques au niveau de la dépendance vis à vis des charges et de l'estimation des propriétés du mélange réactionnel. En plus, la forte réduction de la taille du réseau réactionnel, grâce à la simplification des

étapes élémentaires qui constituent les réactions, rend ce type de modèle plus intéressant que les modèles mécanistiques dans le cadre de la modélisation de procédés de conversion de résidus. Ce type de modèle présente aussi l'inconvénient d'avoir besoin d'une caractérisation précise de la charge à étudier. Néanmoins, comme pour les modèles mécanistiques, cet inconvénient peut être contourné soit en développement des techniques analytiques plus puissantes, soit en générant une représentation moléculaire de la coupe pétrolière à partir d'analyses parcellaires (cf. section II.2)

II.1.4 Conclusions sur les modèles cinétiques

La modélisation cinétique d'un procédé de raffinage peut être faite par trois approches : regroupement par familles, mécanistique et moléculaire.

Le modèle de regroupement par familles est le plus simple à mettre en œuvre. Il s'agit de regrouper les molécules par familles, selon des propriétés physiques ou chimiques souvent données par les analyses de la charge, et puis de développer un réseau réactionnel à partir de ces familles. L'information moléculaire est donc cachée à l'intérieur de chaque regroupement. C'est pourquoi, ce type de modèle présente un domaine d'applicabilité très restreint avec des limitations au niveau de l'estimation des propriétés des effluents. Ce dernier point devient problématique, car les contraintes environnementales et de qualité appliquées aux produits pétrolières imposent, aux modèles cinétiques, de plus en plus une prédiction des performances des procédés au niveau moléculaire.

À l'opposé, le modèle mécanistique est un modèle très fondamental utilisant un réseau réactionnel complexe qui prend en compte les différents intermédiaires de réaction. Ce type de modèle permet de limiter les inconvénients liés aux modèles de regroupement par familles, mais il présente le désavantage d'avoir besoin d'une connaissance très précise de la composition chimique de la coupe à étudier. En plus, dans le cas des coupes lourdes, le nombre d'intermédiaires réactifs et de voies réactionnelles devient tellement important que ce type de modèle devienne pratiquement ingérable, même en appliquant de méthodes de réduction du réseau réactionnel.

Le modèle moléculaire se place entre ces deux approches en utilisant des molécules, voire des regroupements d'isomères structuraux. Ce type de modèle n'utilise pas explicitement les intermédiaires réactionnels ce qui permet de réduire fortement la taille du réseau réactionnel. Les effets des intermédiaires sont pris en compte dans l'expression des lois de vitesse et dans les constantes cinétiques. Comme le modèle précédent, le modèle moléculaire nécessite également de connaître le plus précisément possible la composition des charges au niveau moléculaire ou des regroupements d'isomères structuraux. Cependant, à défaut de disposer de données analytiques très détaillées, cet inconvénient

peut être contourné en utilisant une méthode de reconstruction moléculaire pour générer une représentation moléculaire de la coupe pétrolière.

En résumé, les trois types de modèles se trouvent à trois différents niveaux hiérarchiques auxquels les réactions d'un procédé peuvent être décrites. Ces niveaux peuvent néanmoins être reliés entre eux lorsqu'on veut une description des réactions dès la chimie fondamentale des étapes élémentaires, donnée par les modèles mécanistiques, jusqu'à la chimie industriellement adéquate pour le développement des procédés, donnée par les modèles de regroupement, comme montré dans la Figure II-3.

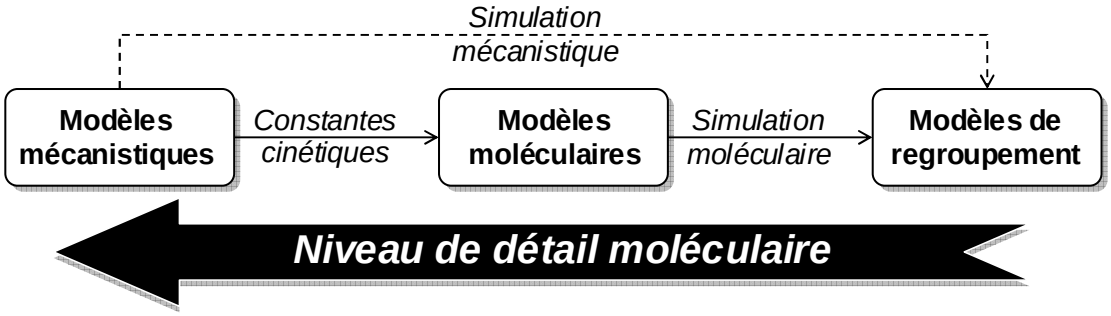


Figure II-3. Les trois niveaux d'hiérarchie de la modélisation cinétique des procédés de raffinage **[Neurock, 1992]**.

Les modèles mécanistiques peuvent être utilisées soit pour simuler les réactions, soit comme un outil d'obtention d'information cinétique qui sera intégré dans des modèles moléculaires. Les modèles moléculaires feront ensuite le passage entre la chimie moléculaire et les informations essentielles au développement du procédé. Actuellement, la deuxième voie, autrement dit l'utilisation de modèles moléculaires, semble être la plus adéquate à la simulation des procédés de raffinage, en particulier pour les procédés traitant des charges lourdes.

II.2 Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières

Comme cela a été discuté précédemment, un des principaux verrous des modèles cinétiques moléculaires pour les procédés de raffinage est l'absence de la caractérisation moléculaire des coupes pétrolières. En effet, la caractérisation est faite à partir des analyses expérimentales, comme l'analyse élémentaire, la RMN de carbone, la RMN d'hydrogène, etc., et ces analyses permettent seulement d'obtenir les propriétés moyennes de ces coupes. En ce qui concerne les méthodes analytiques séparatives, les coupes pétrolières, en particulier les coupes lourdes, sont des mélanges extrêmement complexes d'hydrocarbures qui contiennent un nombre de molécules trop élevé pour que les techniques

analytiques disponibles aujourd'hui soient capables de les séparer et de les identifier totalement.

Une solution pour contourner ce verrou consiste à reconstruire des mélanges de molécules à partir d'informations fournies par les différentes analyses expérimentales, en utilisant des outils d'optimisation. Cette approche est appelée la reconstruction moléculaire.

Plusieurs méthodes de reconstruction moléculaire ont été développées afin d'obtenir une représentation de coupes pétrolières. Ces méthodes peuvent être classées en deux groupes selon les coupes pétrolières à représenter. Le premier groupe concerne la représentation de coupes légères (essences, naphtas, etc.) voire moyennes (kérosènes, gazoles, etc.). Dans ce cas, la représentation est obtenue par des méthodes qui sont essentiellement basées sur les données expérimentales. Cela est justifié par le fait que les techniques analytiques sont suffisamment puissantes pour fournir une caractérisation moléculaire qualitative de ces coupes. Le deuxième groupe de méthodes sont celles qui reconstruisent les coupes plus lourdes, comme le résidu atmosphérique, le résidu sous vide, coupes asphalténiques, etc. La mise en œuvre de ces méthodes est fortement limitée par l'absence de caractérisation détaillée des coupes lourdes. Cette limitation est surmontée par l'intégration à la fois de certaines hypothèses de similarité (ex. répartition de chaînes alkyles identique entre différents familles chimiques) et de contraintes internes (connaissance chimique) qui ne peuvent être fournies uniquement par les analyses.

Certaines méthodes du premier groupe ont été modifiées de façon à être capable de représenter les coupes lourdes. Malgré cela, ces méthodes seront présentées dans la section des méthodes de représentation de coupes légères pour conserver une logique dans le chapitre.

II.2.1 Représentation moléculaire de coupes légères et moyennes

II.2.1.1 Méthode de Allen et Liguras

Afin de développer un modèle cinétique moléculaire pour le craquage catalytique, Allen et Liguras **[Liguras & Allen, 1989 ; Allen, 1991 ; Allen & Liguras, 1991]** ont proposé l'une des premières approches de représentation de coupes pétrolières à travers d'un ensemble de molécules. La méthode consiste à créer une bibliothèque préétablie de molécules clés et à ajuster les fractions molaires de ces molécules jusqu'à l'obtention d'un mélange ayant des propriétés proches des données analytiques.

La sélection des molécules clés est faite à l'aide des informations qualitatives obtenue des outils analytiques, comme le couplage GC/MS. Afin de réduire le nombre de molécules clés possibles, certaines hypothèses liées à la structure moléculaire sont également prises en compte lors de la création de la bibliothèque **[Liguras & Allen, 1989]**.

Le développement de cette bibliothèque de molécules nécessite un travail analytique puissant, et la méthode ne peut donc être utilisée que pour des coupes pétrolières légères et moyennes.

Pour déterminer les fractions molaires des molécules, Allen et Liguras utilisent des données quantitatives obtenues des analyses chromatographiques couplées à un spectromètre de masse, RMN ^{13}C et RMN ^{1}H des coupes pétrolières. Le couplage GC/MS permet de déterminer la distribution par nombre de carbone des cinq familles chimiques : paraffines, isoparaffines, oléfines, naphtènes et aromatiques. La signature RMN ^{13}C fournit la composition de 32 différents types de carbone **[Allen & Liguras, 1991]** tandis que la signature RMN ^{1}H quantifie 8 groupes d'hydrogènes différents. Ces données analytiques constituent donc 190 contraintes linéaires (5 familles chimiques découpées en 30 sous-familles par nombre de carbone plus 40 contraintes liées aux analyses RMN) sur les fractions molaires des différentes molécules qui peuvent être mises sous la forme matricielle suivante :

$$\sum_{i=1}^{N} S_{i,j} \cdot x_i = b_j \quad \text{avec } j = 1,...,190 \qquad \text{Équation II-1}$$

où N représente le nombre de molécules clés, $S_{i,j}$ représente le coefficient de la molécule i pour la contrainte j, x_i représente la fraction molaire de la molécule i et b_j représente la valeur mesurée de la contrainte j.

En plus des contraintes analytiques, il faut également introduire des contraintes qui assurent que la somme des fractions molaires soit égale à 1 et chacune des fractions molaires soit comprise entre 0 et 1. Finalement, l'ajustement des fractions molaires est fait par minimisation du critère P en respectant les contraintes analytiques :

$$P = \sum_{i=1}^{N} w_i \cdot x_i \qquad \text{Équation II-2}$$

où w_i représente le poids de la molécule i.

Pour minimiser le critère P, Allen et Liguras suggèrent l'utilisation de la méthode SIMPLEX, tandis qu'ils utilisent les enthalpies de formation des molécules comme poids **[Allen & Liguras, 1991]** dans ce critère.

II.2.1.2 Méthode SOL

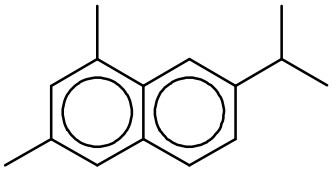
Au sein du centre de recherche de ExxonMobil, Quann et Jaffe **[Quann & Jaffe, 1992, 1996]** ont développé une méthode de représentation des coupes pétrolières à l'aide de vecteurs de blocs structuraux dénommés vecteurs SOL (*Structure Oriented Lumping*). Initialement développé pour les coupes légères et moyennes, la méthode SOL a été ultérieurement étendue aux coupes lourdes par Jaffe et coll. **[Jaffe et al., 2005]**.

Dans la méthode, une molécule est décrite à partir d'un vecteur de 24 éléments qui correspondent à 24 blocs structuraux différents. Le vecteur SOL indique le nombre de blocs structuraux qui constituent la molécule. Le Tableau II-3 liste les blocs structuraux utilisés dans cette approche.

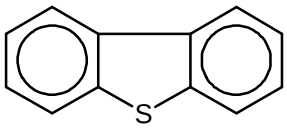
La méthode SOL est en fait une technique de regroupement très détaillée de coupes pétrolières. Les vecteurs SOL ne contiennent pas l'information sur la connectivité des blocs structuraux entre eux. De ce fait, plusieurs molécules, comme par exemple les isomères structuraux, sont décrites à partir d'un même vecteur SOL ce qui conduit de fait à un regroupement de molécules selon leurs blocs structuraux.

La caractérisation des coupes légères/moyennes et des coupes lourdes sont faites de façon légèrement différente. Dans le cas de coupes légères et moyennes, le vecteur SOL ne contient pas les deux derniers blocs structuraux du Tableau II-3 représentant les teneurs en nickel et vanadium. En effet, pour les coupes ayant un point final de distillation inférieur à 550°C, la teneur en nickel et vanadium est très faible ou même nulle. La représentation de ces coupes légères et moyennes est faite par l'intermédiaire d'un ensemble de 3000 à 6000 vecteurs SOL qui sont organisés autour d'environ 150 familles chimiques et leurs séries homologues (ce qui représente environ 20 à 40 nombres de carbone par famille chimique). Les fractions molaires et massiques de chaque famille sont déterminées à partir d'un ensemble de techniques analytiques, dénommée HDHA (*High-Detail Hydrocarbon Analysis*) **[Jacob et al., 1998]**. Pour des raisons commerciales, les détails de cette approche n'ont pas été publiés bien que l'on puisse penser qu'un couplage chromatographie/spectrométrie de masse se trouve au centre de cette méthode. La Figure II-4 donne l'exemple de deux molécules d'une coupe moyenne décrites sous la forme de vecteurs SOL.

Exemple A



Exemple B



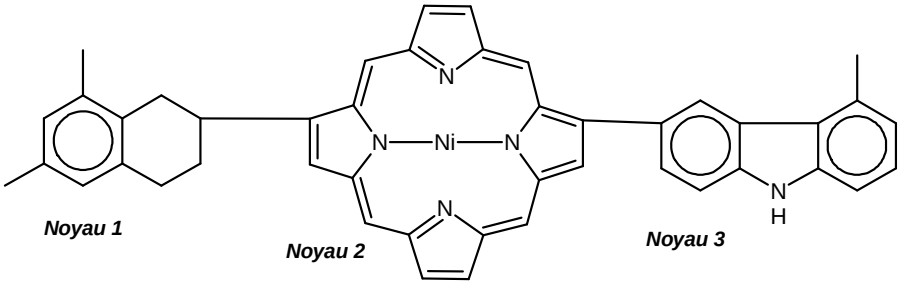
Ex.	A6	A4	A2	N6	N5	N4	N3	N2	N1	R	Br	Me	IH	AA	NS	NN	NO	RS	RN	RO	AN	KO
A	1	1	0	0	0	0	0	0	0	5	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0

Figure II-4. Exemple de deux molécules décrites à l'aide de vecteurs SOL.

Tableau II-3. Liste de blocs structuraux composant le vecteur SOL.

Sigle	Description	Exemple
A6	Cycle benzénique	benzène
A4	Cycle aromatique 4C attaché à un A6	naphtalène
A2	Cycle aromatique 2C attaché à une structure polycyclique	pyrène
N6	Cycle naphténique 6C	cyclohexane
N5	Cycle naphténique 5C	cyclopentane
N4	Cycle aromatique 4C attaché à une structure polycyclique	tétraline
N3	Cycle aromatique 3C attaché à une structure polycyclique	indane
N2	Cycle aromatique 2C attaché à une structure polycyclique	acénaphtène
N1	Cycle aromatique 1C attaché à une structure polycyclique	dibenzothiophène
R	Nombre d'atomes de carbone dans les chaînes aliphatiques	n-hexane
Br	Nombre de branchements dans les chaînes aliphatiques	isobutane
Me	Nombre de groupes méthyles	toluène
IH	Incrément d'hydrogène lié au degré d'insaturation	cyclohexène
AA	Pont biphényle et chaînes inter-noyaux	biphényle
NS	Soufre lié à 2 atomes de carbone	thiophène
NN	Azote lié à 2 atomes de carbone	pyrrole
NO	Oxygène lié à 2 atomes de carbone	furane
RS	Soufre lié à 1 atome de carbone	éthylmercaptan
RN	Azote lié à 1 atome de carbone	éthylamine
RO	Oxygène lié à 1 atome de carbone	éthanol
AN	Azote dans un cycle aromatique à 6 C	pyridine
KO	Oxygène dans une cétone ou un aldéhyde	formaldéhyde
Ni	Ni dans une porphyrine	porphyrine
V	V dans uns porphyrine	porphyrine

En ce qui concerne les coupes lourdes, les molécules sont décrites par un vecteur étendu de 24 éléments, comme illustré par l'exemple de la Figure II-5. Contrairement aux autres coupes, les molécules des coupes lourdes peuvent être constituées de plusieurs noyaux (ou structures poly aromatiques). De ce fait, la représentation des molécules est faite soit par l'intermédiaire d'une matrice, dont les colonnes représentent les blocs structuraux et les lignes les noyaux, soit à partir d'un vecteur SOL, dont chaque élément contient un nombre de chiffres égal aux nombre de noyaux de la molécule **[Jaffe et al., 2005]**.



Noyau	A6	A4	A2	N6	N5	N4	N3	N2	N1	R	Br	Me	IH	AA	NS	NN	NO	RS	RN	RO	AN	KO	Ni	V
1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	2	0	2	0	172802500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	4	0	0	0	4	0	0	0	-10	97203250	0	4	0	0	0	0	0	0	1	0
3	2	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	259203751	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figure II-5. Exemple d'une molécule de coupe lourde décrite à l'aide de vecteurs SOL.

L'information liée à la connectivité entre noyaux est organisée dans les éléments AA et R. Pour chaque noyau, l'élément AA contient le numéro des noyaux voisins, le type de liaison avec ceux-ci et l'information liée aux ponts biphényle. La liaison entre noyaux peut être faite entre deux cycles naphténiques (type 1), entre un cycle naphténique et un cycle aromatique (type 2) ou entre deux cycles aromatiques (type 3). Ces informations sont stockées en appliquant un système de codage, dénommé APL, qui utilise la séquence 24 24 24 24 5 5 5 5 10 comme base, comme illustré dans la Figure II-6. Le 24 est associé à l'identification des voisins, la base 5 au type de liaisons et la base 10 au nombre de ponts biphényles. Par exemple, le noyau 1 de la molécule illustrée dans la Figure II-5 est connecté au noyau 2 (2 0 0 0), avec une liaison du type 2 (2 0 0 0) et ne contient pas de ponts biphényles. En utilisant le système codage APL, l'élément AA du noyau 1 aura la valeur 172802500.

Système de codage								
24	24	24	24	5	5	5	5	10
86400000	3600000	150000	6250	1250	250	50	10	1
↓								
Les noyaux voisins				**Le type de liaison inter-noyaux**				**Nb. P-B**
2	0	0	0	2	0	0	0	0
172800000	0	0	0	2500	0	0	0	0
↓								
AA = 172802500								

Figure II-6. Exemple de codage d'élément AA du vecteur SOL pour les molécules qui contiennent de chaînes inter noyaux.

Pour représenter le mélange pétrolier, Jaffe et coll. **[Jaffe et al., 2005]** proposent de créer un ensemble équimolaire de 1500 molécules contenant toutes les caractéristiques connues de ce type de coupe (structures polyaromatiques, présence de métaux, point d'ébullition, etc...). Ensuite, la fraction molaire des molécules est ajustée jusqu'à l'obtention d'un mélange ayant les propriétés proches des données analytiques. L'ajustement est effectué par une méthode de multiplicateurs de Lagrange **[Jaffe et al., 2005]**.

II.2.1.3 Méthode MTHS

Basée sur la méthode SOL de Quann et Jaffe, Peng et Zhang **[Peng, 1999 ; Zhang, 1999]** ont proposé une approche de représentation de coupes pétrolières légères et moyennes par l'intermédiaire d'une matrice des regroupements structuraux, nommé MTHS (*Molecular Type and Homologous Series*). Les colonnes de la matrice contiennent les différentes familles chimiques de la coupe pétrolière, comme les paraffines, aromatiques, ou naphtènes, tandis que les lignes correspondent à la taille des molécules exprimée en nombre d'atomes de carbone qui peut varier de 1 à 45. La matrice MTHS représente alors la composition molaire ou massique d'une coupe pétrolière en termes de familles chimiques et de nombre d'atomes de carbone. Par exemple, l'élément $a_{i,j}$ de la matrice contient la composition des molécules de taille i et appartenant à la famille chimique j. Les familles chimiques proposées par Zhang sont résumées dans le Tableau II-4.

La taille de la matrice MTHS, c'est-à-dire le nombre de lignes et colonnes, change selon la coupe pétrolière à représenter. Par exemple, la matrice d'une coupe légère dont la taille des molécules varie classiquement entre 4 et 12 atomes de carbone, sera forcement inferieure à celle qui représente une coupe moyenne où le nombre d'atomes de carbone peut varier entre 10 et 25. La taille de la matrice est donc choisie selon la connaissance acquise soit par des données analytiques sur la charge et les effluents soit par la chimie du procédé qui traite la coupe pétrolière à représenter. Comme pour les méthodes précédentes, les fractions des regroupements structuraux sont obtenues à partir des analyses chromatographiques (gazeuse et liquide) couplées à un spectromètre de masse. Le Tableau II-5 donne l'exemple d'une matrice reconstruite pour une coupe d'essence.

Tableau II-4. Description des familles chimiques utilisées pour la matrice MTHS.

Sigle	Description	Sigle	Description
nP	Paraffines normales	2A2N	Diaromatiques avec 2 cycles saturés
iP	Isoparaffines	2A3N	Diaromatiques avec 3 cycles saturés
O	Oléfines	3A	Triaromatiques
N5	Cyclopentane	2A1N	Triaromatiques avec 1 cycle saturé
N6	Cyclohexane	2A2N	Triaromatiques avec 2 cycles saturés
2N	Molécules avec 2 cycles saturés	4A	Tétraaromatiques
3N	Molécules avec 3 cycles saturés	4A1N	Tétraaromatiques avec 1 cycle saturé
4N	Molécules avec 4 cycles saturés	5A+	Pentaaromatiques et plus
5N	Molécules avec 5 cycles saturés et plus	SI	Mercaptans
AA	Biphényle	SII	Sulfures, thiophènes et benzothiophènes
1A	Monoaromatiques	SIII	Dibenzothiophènes non substitués sur les positions 4 et 6
1A1N	Monoaromatiques avec 1 cycle saturé	SIV	Dibenzothiophènes substitué sur la position 4 or 6
1A2N	Monoaromatiques avec 2 cycles saturés	SV	Dibenzothiophènes substitué sur les positions 4 or 6
1A3N	Monoaromatiques avec 3 cycles saturés	SVI	Autres composés soufrés
1A4N	Monoaromatiques avec 4 cycles saturés	NI	Composés azotés basiques
2A	Diaromatiques	NII	Composés azotés non basiques
2A1N	Diaromatiques avec 1 cycle saturé		

Tableau II-5. Exemple d'une matrice MTHS pour une fraction essence (%poids) **[Hu et al., 2002]**.

	nP	iP	O	N5/N6	A
C_4	1.16	0.15	0.36	0.00	0.00
C_5	2.72	4.79	5.53	0.36	0.00
C_6	2.03	6.74	6.16	1.46	5.18
C_7	1.09	5.73	3.88	1.70	8.83
C_8	0.45	8.95	2.73	1.28	9.97
C_9	0.34	2.83	1.56	0.84	5.34
C_{10}	0.18	1.40	1.66	0.11	2.17
C_{11+}	0.23	1.00	0.99	0.04	0.06

Afin d'élargir la méthode aux coupes lourdes, Gomez-Prado et coll. **[Gomez-Prado et al., 2008]** ont modifié les matrices MTHS en remplaçant le nombre d'atomes de carbone par des plages de température d'ébullition et en rajoutant des sous-familles chimiques, comme paraffines branchées, oléfines cycliques, naphtènes branchés, monoaromatiques branchés, hétérocycles. Gomez-Prado et coll. **[Gomez-Prado et al., 2008]** ont aussi introduit une optimisation pour déterminer les fractions de la matrice. Pour cela, la méthode minimise

l'écart entre les propriétés expérimentales et celles calculées à partir de la matrice MTHS en utilisant des corrélations structure-propriétés.

II.2.1.4 Méthode d'interpolation de matrices MTHS

La mise en œuvre de la méthode MTHS, comme la méthode SOL et la méthode de Allen et Liguras, est faite à partir d'outils analytiques très poussés, comme la spectrométrie de masse ou la chromatographie. Ces outils permettent d'obtenir une description très détaillée des coupes pétrolières très utiles aux besoins de recherche, mais leur temps d'opération est très long et leur coût est élevé. Pour cette raison, ces méthodes sont peu utilisées dans l'industrie en général, et en particulier pour des modèles de simulation en temps réel des procédés industriels.

Conscient de ces limitations, Zhang **[Zhang, 1999]** a développé une méthode différente de représentation moléculaire des coupes pétrolières. Cette méthode consiste à déterminer la matrice MTHS de la coupe à partir de leurs propriétés globales, comme la densité, la courbe de distillation ou le poids moléculaire, et d'une bibliothèque préétablie d'autres coupes pétrolières. Ces coupes doivent être parfaitement caractérisées en termes de matrice MTHS et avec des propriétés globales proches de celles de la coupe à représenter. La représentation moléculaire est déterminée par interpolation linéaire de la bibliothèque de coupes pétrolières. Une représentation schématique de la reconstruction d'une coupe pétrolière (C) à partir des deux différentes coupes (A et B) est présentée dans la Figure II-7.

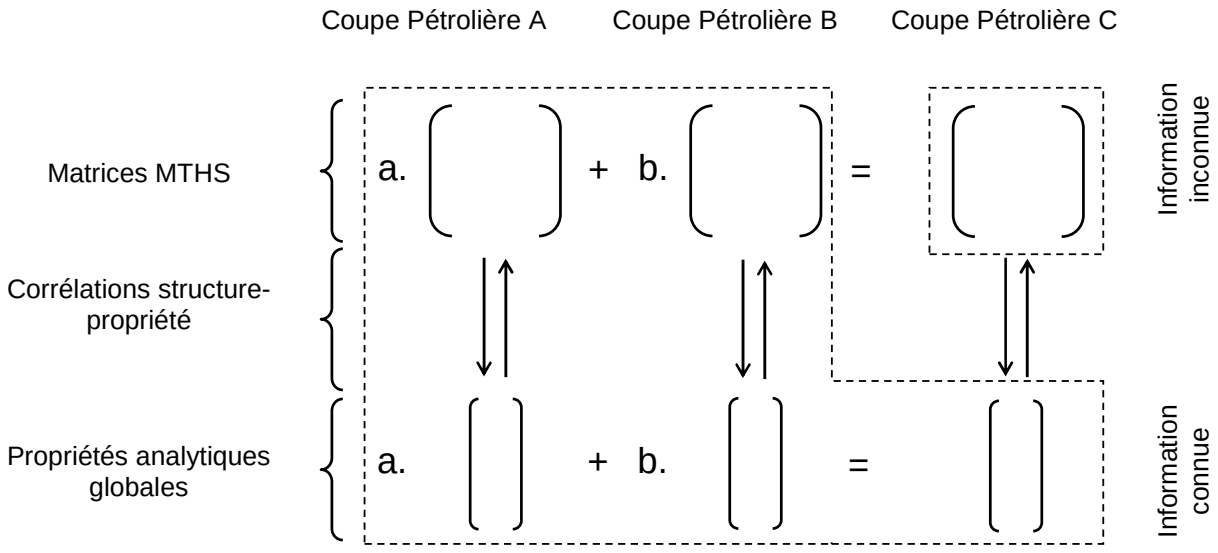


Figure II-7. Représentation schématique de méthode d'interpolation de Zhang **[Zhang, 1999]**.

Pour effectuer l'interpolation, un coefficient est attaché à chaque matrice de la bibliothèque de coupes pétrolières. Dans l'exemple, les matrices MTHS de la coupe A et B

sont liées aux coefficients a et b, respectivement. Les coefficients a et b peuvent être utilisés non seulement pour obtenir la matrice MTHS de la coupe C, mais aussi pour estimer leurs propriétés analytiques par combinaison linéaire avec les propriétés des coupes A et B. Pour déterminer les coefficients, Zhang propose de minimiser une fonction objectif qui exprime l'écart entre les propriétés globales expérimentales de la coupe C et celles calculées par le modèle par combinaison linéaire des propriétés des coupes A et B.

D'autres auteurs **[Hu et al., 2002 ; Aye & Zhang, 2005 ; Ahmad et al., 2011]** ont utilisé et affiné par la suite cette méthode, notamment dans la création de la bibliothèque de matrices MTHS **[Aye & Zhang, 2005 ; Ahmad et al., 2011]** et dans l'optimisation des coefficients d'interpolation **[Ahmad et al., 2011]**.

II.2.1.5 Méthode de reconstruction statistique

Afin d'obtenir une représentation des coupes de gazole plus fine que celle donnée par les méthodes de regroupement, Hudebine **[Hudebine et al., 2009 ; López-García et al., 2010]** a développé la méthode de reconstruction statistique. Cette méthode consiste à utiliser, comme pour la méthode MTHS, des regroupements structuraux pour caractériser les coupes pétrolières qui sont également organisés sur une matrice de séries homologues. Les lignes de la matrice représentent les différentes familles chimiques, alors que les colonnes contiennent la taille des molécules en termes de nombre d'atomes de carbone. Chaque élément de la matrice contient les fractions molaires des pseudo-composés.

La matrice contient 28 familles chimiques qui correspondent aux composés détectés par l'analyse de spectrométrie de masse de Fitzgerald **[ASTM D2425]**, de spéciation de soufre et de spéciation d'azote. La taille des molécules peut varier entre 1 et 30 atomes de carbone selon la famille chimique. En plus des familles chimiques, il faut rajouter trois composés supplémentaires (H_2, H_2S, NH_3) pour représenter les produits non-carbonés présents dans le procédé. Les gazoles sont donc représentent par 597 pseudo-composés, comme illustré dans la Figure II-8.

Malgré la ressemblance entre cette méthode et la méthode MTHS, les fractions molaires des pseudo-composés ne sont pas obtenues de la même façon. En effet, Hudebine propose d'associer aux familles chimiques une distribution statistique de longueur de chaîne. L'auteur suppose que les chaînes alkyles branchées aux noyaux naphténo-aromatiques suivent une distribution de longueur chaîne, tandis que les composés acycliques suivent une autre distribution. Ainsi, une distribution gamma normalisée est utilisée pour les familles chimiques avec noyau (par exemple, les naphtènes monocycliques, les benzènes, etc.) et une autre distribution du même type pour les familles qui ne contiennent pas de noyau (par exemple, les paraffines, les mercaptans, etc.). Ces distributions peuvent être discrétisé par

rapport au nombre d'atomes de carbone de la famille chimique ce qui permettra à la fois d'avoir une répartition molaire des pseudo-composés de la famille chimique, mais également d'estimer leur masse molaire moyenne.

H_2		H_2S		NH_3	

Nombre de carbones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	…	30
Paraffines																					
Monocycloparaffines	■	■	■	■	■																
Dicycloparaffines	■	■	■	■	■	■	■	■	■												
Tricycloparaffines	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■								
Benzènes	■	■	■	■	■																
Tétralines	■	■	■	■	■	■	■	■	■												
Dinaphténobenzènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■								
Naphtalènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■												
Tétrahydroanthracènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■								
Dihydroanthracènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■								
Anthracènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■								
Pyrènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■						
Bicyclohexyles	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■										
Cyclohexylbenzènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■										
Biphènyles	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■										
Sulfures/Mercaptans																					
Thiophènes	■	■	■																		
Benzothiophènes	■	■	■	■	■	■	■														
Dibenzothiophènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■										
4-Dibenzothiophènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■									
4,6-Dibenzothiophènes	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■								
Anilines	■	■	■	■	■																
Pyridines	■	■	■	■																	
Quinoléines	■	■	■	■	■	■	■	■													
Acridines	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■									
Pyrroles	■	■	■																		
Indoles	■	■	■	■	■	■	■														
Carbazoles	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■										

Figure II-8. Représentation schématique de la matrice des pseudo-composés **[López-García et al., 2010]**.

Les distributions des fractions molaires sont influencées par le nombre maximal de chaînes ($N_{chaînes}$), la longueur maximale des chaînes (n), la forme de la distribution normalisée et la courbe de distillation de la coupe. Le nombre maximal de chaînes est considéré égal au nombre d'atomes de carbone CH aromatiques et CH_2 naphténiques du noyau représentatif de la famille chimique, alors que la longueur maximale est défini comme un paramètre à optimiser par le modélisateur. Ainsi, le plus petit pseudo-composé d'une famille chimique est constitué d'un noyau sans chaînes et le plus grand correspond à ceci qui contient un noyau avec une chaîne de longueur $N_{chaînes}$ x n. La fraction molaire des pseudo-composés intermédiaires est établie par la distribution normalisée.

Concernant la courbe de distillation, elle est utilisée pour modifier la fraction molaire de pseudo-composés selon leur point d'ébullition. Pour les pseudo-composés qui ont un point d'ébullition inferieur (ou supérieur) au point initial (ou final) de la courbe, leur fraction molaire est mise à zéro. Par contre, si le point d'ébullition du pseudo-composé se trouve entre les 10% poids et 90% poids, la fraction molaire n'est pas modifiée. Les pseudo-composés avec un point d'ébullition entre le point initiale et le point à 10% ou entre le point à 90% et le point final de la courbe, la fraction molaire est corrigée par un facteur d'efficacité qui varie linéairement avec la température. Ce facteur d'efficacité dépend des points initial et final de la courbe qui sont, comme la longueur maximale de chaîne, des paramètres du modèle.

Les fractions molaires de chaque famille chimique sont déterminées à partir des analyses de spectrométrie de masse, de spéciation de soufre et de spéciation d'azote. Avec la fraction molaire et la distribution d'atomes de carbone de chaque famille chimique, la matrice des pseudo-composés peut être facilement obtenue. La Figure II-9 schématise la méthode de reconstruction statistique.

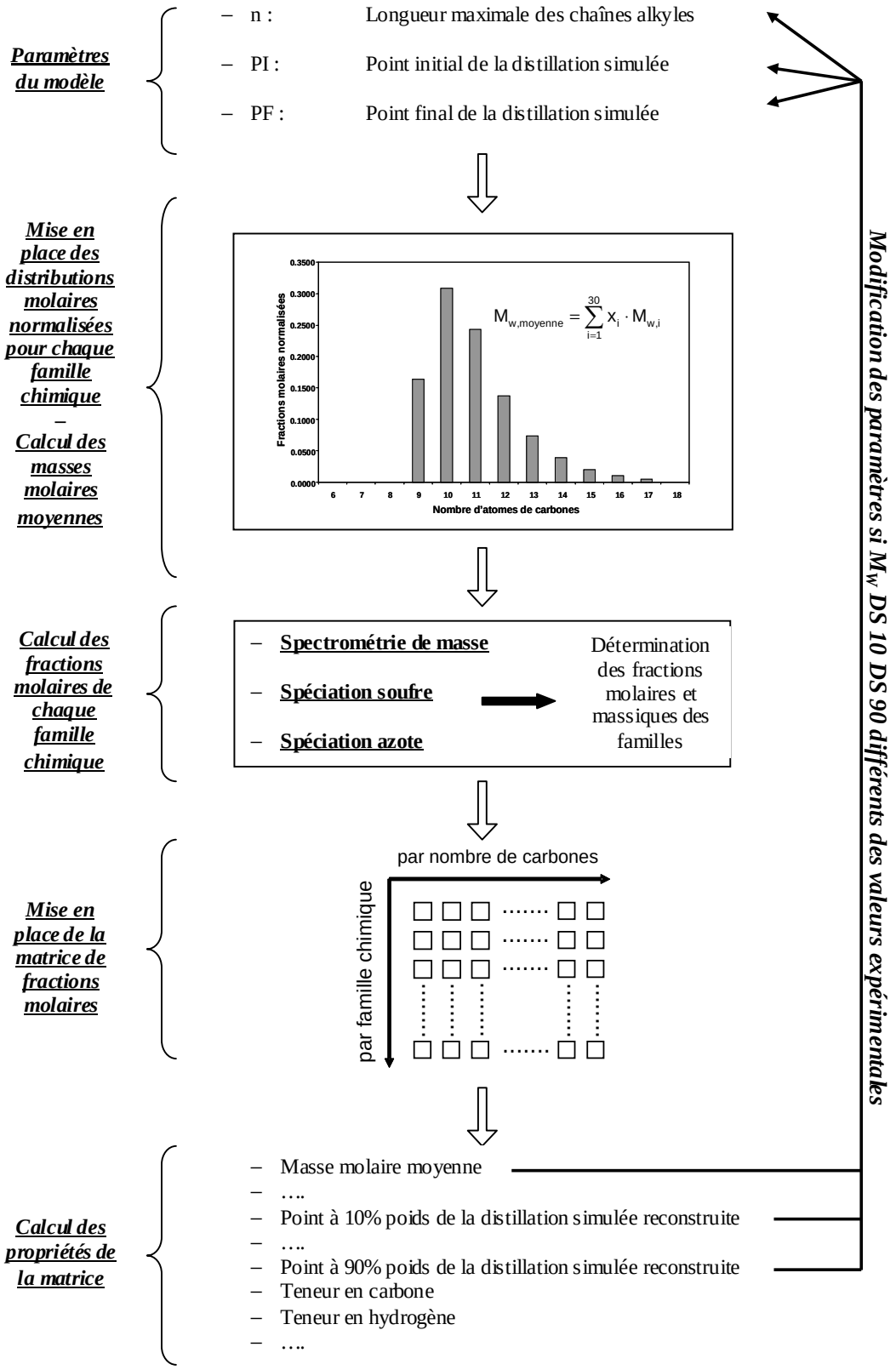


Figure II-9. Représentation schématique de la méthode de reconstruction statistique **[López-García et al., 2010]**.

II.2.1.6 Méthode de reconstruction par maximisation d'entropie

Au sein de l'IFP Énergies nouvelles, Hudebine et coll. **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004, 2011]** ont développé la méthode de reconstruction par maximisation de l'entropie de l'information. Cette méthode consiste à ajuster les fractions molaires des molécules, qui sont regroupées dans une bibliothèque préétablie de molécules, jusqu'à l'obtention d'un mélange ayant les propriétés proches de celles de la coupe pétrolière. Le principe de cette méthode est donc proche de la méthode de Allen et Liguras **[Liguras & Allen, 1989 ; Allen, 1991 ; Allen & Liguras, 1991]** bien qu'il existe des différences significatives entre les deux méthodes.

La principale différence se trouve dans le critère utilisé pour ajuster les fractions molaires. La première méthode minimise la moyenne pondérée des enthalpies de formation des molécules (voir Équation II-2), tandis que Hudebine propose de maximiser un critère d'entropie basé sur la théorie d'information de Shannon **[Shannon, 1948]**, respectant les contraintes analytiques :

$$H = -\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \ln x_i \qquad \text{Équation II-3}$$

où H représente le critère entropique, x_i représente la fraction molaire de la molécule i et N représente le nombre de molécules dans la bibliothèque. Comme dans la méthode SOL **[Jaffe et al., 2005]**, Hudebine propose d'utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour introduire les contraintes analytiques au critère d'entropie puis de minimiser l'équation résultante en appliquant la méthode des gradients conjugués. L'utilisation de ce critère permet de réduire le nombre de degrés de liberté du système de quelques milliers, correspondant aux fractions molaires des composés, à quelques dizaines, correspondant aux paramètres de Lagrange associés aux contraintes analytiques.

D'autres différences se trouvent au niveau de la création de la bibliothèque de molécules et de l'application des données expérimentales de la coupe à représenter.

Allen et Liguras créent la bibliothèque de molécules à partir d'un nombre limité de molécules clés, tandis que Hudebine suggère d'appliquer trois approches différentes selon la coupe pétrolière à représenter. Pour les coupes légères, la bibliothèque est créée à partir d'une approche expérimentale. En effet, les techniques analytiques sont assez puissantes pour déterminer qualitativement les molécules présentes dans les coupes légères **[Van Geem et al., 2007 ; Hudebine & Verstraete, 2011]**. Dans le cas des coupes moyennes, les analyses expérimentales ne permettent pas de déterminer leurs molécules, mais elles sont capables d'identifier les groupes structuraux des molécules **[Hudebine & Verstraete, 2004]**. C'est pourquoi, Hudebine propose d'appliquer une analyse combinatoire sur ces groupes

structuraux afin d'obtenir une base de squelettes moléculaires. Ces squelettes moléculaires sont ensuite connectés entre eux de façon à obtenir une bibliothèque de molécules 2D. La troisième approche consiste à coupler les méthodes de reconstruction stochastique (cf. section II.2.2.2) et de reconstruction par maximisation d'entropie **[Hudebine & Verstraete, 2004]**. La méthode de reconstruction stochastique est utilisée pour générer une bibliothèque équimolaire de molécules dont les propriétés sont cohérentes à celles de la coupe à représenter. Cette approche peut être appliquée à toutes les coupes du pétrole, mais elle est surtout utilisée pour reconstruire les coupes lourdes.

Concernant les données expérimentales, la reconstruction par maximisation d'entropie les utilise de deux façons différentes. Comme dans la méthode Allen et Liguras, les données expérimentales sont utilisées pour mettre en place un système matriciel de contraintes. Celles-ci sont aussi appliquées pour filtrer une dernière fois la bibliothèque des molécules afin d'éliminer les molécules qui ne peuvent pas exister dans la coupe pétrolière. (par exemple, des molécules avec un point d'ébullition inferieur au point initial de la courbe de distillation).

Cette méthode a été appliquée aux essences de FCC **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2011]**, aux gazoles Light Cycle Oil (LCO) **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]**, aux coupes de distillats sous vide (DSV) **[Verstraete et al., 2004 ; Charon-Revellin, 2006 ; Charon-Revellin et al., 2011]**, aux coupes de résidus sous vide (RSV) **[Verstraete et al., 2010]**, aux naphtas de vapocraquage **[Van Geem et al., 2007]**, aux naphtas straight-run et aux naphtas issus de l'hydrocraquage **[Gabelle, 2006]**.

II.2.1.7 Méthode de Pyl

Lors du développement du module CME (*Composition Modeling Editor*) du logiciel commerciale KMT (*Kinetic Modelers Toolbox*) **[Wei et al., 2008]**, Pyl et coll. **[Pyl et al., 2011]** ont proposé une méthode de caractérisation de coupes pétrolières par regroupements structuraux.

Comme pour la méthode MTHS et la méthode de reconstruction statistique, les regroupements structuraux (ou pseudo-composés) sont classés dans une matrice, où les colonnes contiennent les différentes familles chimiques de molécules et les lignes correspondent la taille des molécules en termes de nombre d'atomes de carbone. Le module CME génère la matrice à partir d'une bibliothèque préétablie de molécules et d'une gamme de point d'ébullition qui doit être définie par le modélisateur **[Bennett, 2009]**. Ce module permet également d'introduire une troisième dimension à la matrice associée au nombre de chaînes alkyles attachés au noyau de la molécule ce qui permet de spécifier les différents isomères des regroupements structuraux. Cependant, pour l'instant cette troisième dimension n'est pas utilisée **[Pyl et al., 2011]**.

Après avoir défini la matrice de pseudo-composés dans les deux premières dimensions, l'objectif de la méthode est de déterminer la fraction molaire de chaque pseudo-composé. Pour cela, Pyl et coll. suggèrent d'utiliser des fonctions de probabilité paramétrées, qui décrivent à la fois la distribution des familles chimiques et la distribution d'atomes de carbone de chaque famille, et puis d'optimiser les paramètres de ces fonctions de probabilité jusqu'à ce que les propriétés de la matrice sont identiques à celles de la coupe à représenter.

Pour la distribution d'atomes de carbone de chaque famille, les auteurs utilisent, comme pour la méthode de reconstruction statistique, des fonctions de probabilité gamma qui ont chacune deux paramètres. Cependant, le nombre de familles peut être élevé pour les coupes pétrolières ce qui conduit à un nombre important de paramètres. Pour éviter cet inconvénient, Pyl et coll. suggèrent de regrouper les familles chimiques en 4 classes (n-paraffines, iso-paraffines, naphtènes et aromatiques) et d'associer à chacune une fonction de distribution en termes de nombre d'atomes de carbone. Ainsi, deux familles qui appartiennent à la même classe possèdent la même distribution en termes de nombre d'atomes de carbone.

Afin de connaître la fraction molaire totale d'une famille chimique, une distribution, soit continue, soit sous forme d'histogramme, doit être définie. Au vu du grand nombre de familles chimiques possible, les auteurs proposent d'utiliser, basée sur le principe de la reconstruction stochastique (voir section II.2.2.2), un ensemble de distributions de probabilités d'attributs moléculaires, comme le nombre de cycles benzènes et le nombre de cycles naphténiques, pour déterminer la fraction molaire totale d'une famille chimique. En plus, une distribution de probabilité supplémentaire est utilisée pour décrire la répartition des 4 classes dans la coupe pétrolière. Cependant, celle-ci est directement déduite des données expérimentales. La fraction molaire totale d'une famille chimique est donc obtenue par combinaison de la fraction de la classe correspondante et les distributions ses attributs moléculaires. Par exemple, la fraction molaire totale de la famille « tétraline », qui contient un cycle benzène et un cycle naphténique, est donnée par le produit de la fraction des composés aromatiques, de la fraction des molécules avec un benzène et de la fraction de molécules avec un naphtène.

L'optimisation des paramètres des fonctions de probabilité se fait à l'aide de la méthode du recuit simulé jusqu'à ce que les propriétés de la matrice soient identiques à celles de la coupe à représenter. Les propriétés de la matrice sont calculées par de lois de mélange en utilisant les fractions molaires et les propriétés des pseudo-composés.

II.2.2 Représentation moléculaire de coupes lourdes

II.2.2.1 Méthodes des molécules modèles

Les premières représentations moléculaires des coupes pétrolières ont été effectuées à partir de molécules modèles. L'objectif de ce type de méthodes est de générer une seul molécule qui contient les caractéristiques moyennes de la coupe pétrolière. Ces méthodes sont surtout appliquées à la caractérisation de coupes lourdes, en particulier les coupes asphalténiques **[Hirsch & Altgelt, 1970 ; Speight, 1970 ; Takegami et al., 1980 ; Suzuki et al., 1982 ; Ali et al., 1990, 2006 ; Faulon et al., 1990 ; Faulon, 1991 ; Sato, 1997 ; Artok et al., 1999 ; Gauthier et al., 2008]**.

Au début des années 70, Speight **[Speight, 1970]** a proposé de créer une molécule modèle 2D à partir de l'information analytique obtenu de l'analyse élémentaire, la masse molaire moyenne et la spectrométrie par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (RMN ^{1}H). L'analyse élémentaire et la masse molaire moyenne permettent de déterminer la quantité d'atomes dans la structure de la molécule, alors que le RMN ^{1}H fournit les proportions des 5 types différents d'atomes d'hydrogène. A partir de ces informations et d'hypothèses simplificatrices, Speight a développé un certain nombre d'équations-bilans pour déterminer les fractions de 7 types d'atomes de carbone et ensuite la structure moyenne de la coupe pétrolière. Ayant ces informations, le modélisateur peut facilement construire une molécule modèle représentative de la coupe pétrolière. Il est à noter que plusieurs représentations moléculaires satisfaisant les contraintes des équations-bilans peuvent être proposées.

Hirsch et Altgelt **[Hirsch & Altgelt, 1970]** ont également développé une approche au début des années 70. Leur principe est proche de celle de l'approche de Speight, mais les auteurs ont préféré de remplacer certains hypothèses simplificatrices par 5 paramètres flottants qui devront être estimés par le modélisateur. Hirsch et Altgelt suggèrent également de rajouter la valeur de la densité moyenne aux données analytiques.

Depuis le début des années 70, d'autres auteurs ont utilisé et amélioré ces méthodes, surtout grâce au développement des techniques analytiques de caractérisation du pétrole qui ont permis d'obtenir plus des détails de la structure des molécules. Takegami et coll. **[Takegami et al., 1980]**, Suzuki et coll. **[Suzuki et al., 1982]** et Ali et coll. **[Ali et al., 1990]** ont proposé d'utiliser les informations fournies par la RMN ^{13}C au lieu de les déduire par les équations-bilans. Faulon **[Faulon et al., 1990 ; Faulon, 1991]** a rajouté les analyses de détection de groupes fonctionnels et les analyses des produits issus du craquage thermique de la coupe. La première analyse donne des informations qualitative et quantitative sur les groupes fonctionnels de la molécule, tandis que la structure des produits du craquage thermique fournit des détails sur la structure des noyaux polycycliques. Sato et

coll. **[Sato, 1997]** ont proposé d'introduire le volume hydrodynamique des molécules, obtenu par l'analyse SEC (*Size Exclusion Chromatography*), aux équations-bilans et Artok et coll. **[Artok et al., 1999]** a suggéré d'introduire les analyses des produits issus de la réaction RICO (*Ruthenium Ions Catalyzed Oxidation*) qui permet de détecter et quantifier les différents types d'atomes de carbone des chaînes aliphatiques. Certains auteurs **[Ali et al., 2006]** proposent de fractionner la coupe à représenter par des techniques séparatives, comme l'analyse SARA ou l'analyse GPC (*Gel Permeation Chromatography*), et puis appliquer la méthode à chaque fraction.

Les nouvelles techniques analytiques ont également permit de développer des méthodes de construction de molécules modèle 3D. C'est le cas, par exemple, du logiciel XMOL développé par Faulon **[Faulon et al., 1990 ; Faulon, 1991]**, dans le cadre d'un travail de thèse sur la modélisation 3D des macromolécules. Ce logiciel utilise les informations fournies par l'analyse élémentaire, la masse molaire, le RMN ^{13}C, l'analyse de groupes fonctionnels, densité et l'analyse de produits issus du craquage thermique pour créer différents groupes structuraux. Ces groupes sont ensuite connectés entre eux par résolution des équations-bilans associées aux différents groupes structuraux. Le passage de la molécule 2D à la 3D se fait à l'aide d'un éditeur de molécules.

Basée sur le concept de l'algorithme XMOL, Faulon a développé un nouveau logiciel de construction 3D, nommée SIGNATURE (*StochastIc GeNerator of chemicAl StrucTURE*) **[Faulon, 1994]**. SIGNATURE consiste d'abord à déterminer un ensemble de blocs structuraux 2D qui représente adéquatement les propriétés 2D de la coupe pétrolière obtenues à partir de l'analyse élémentaire, l'analyse de groupes fonctionnels et l'analyse de produits issus du craquage thermique. Ensuite, ce logiciel génère de façon stochastique quelques molécules modèles 3D par assemblage des blocs structuraux. Ces molécules modèles sont soumis à une optimisation 3D de façon à trouver la molécule qui représente statistiquement le mieux les propriétés 3D du mélange réel, comme la densité, le rayon de giration, la dimension fractale, etc.

Ces méthodes permettent de générer des molécules modèles qui possèdent les caractéristiques moyennes des coupes pétrolières à représenter. Néanmoins, ces molécules sont loin d'être représentatives de toutes les molécules de la coupe pétrolière. En effet, une représentation d'une coupe distillat sous vide ou d'un résidu par une molécule modèle résultera en une molécule contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques portant des chaînes alkyles. Or les coupes pétrolières *Straight Run* issues de la distillation primaires contiennent toujours toutes les n-paraffines de leurs gammes de distillation. Celles-ci auront donc un comportement très différent de la molécule modèle moyenne. Les méthodes basées sur la représentation de la coupe par une molécule modèle n'assurent donc pas les effets de polydispersité du mélange en termes de propriétés physiques et de réactivité qui sont

essentielles lors de la séparation de coupes par distillation ou extraction, lors de la diffusion dans le catalyseur ou lors de la transformation des molécules dans les différents procédés.

II.2.2.2 Méthode de Reconstruction stochastique

Au cours des années 80, Boduszynski **[Boduszynski, 1987, 1988]** a effectué une caractérisation détaillée des coupes pétrolières lourdes. Cette caractérisation a montré que les propriétés structurales d'une coupe pétrolière suivaient des distributions statistiques en fonction de la température d'ébullition atmosphérique équivalente (AEBP), de la masse molaire ou du nombre d'atomes de carbone. Basée sur ce constat, l'équipe de Klein **[Neurock, 1992 ; Trauth, 1993 ; Neurock et al., 1994 ; Trauth et al., 1994]** a suggéré de caractériser une coupe pétrolière par l'intermédiaire d'un ensemble de fonctions de distributions de probabilité d'attributs moléculaires. L'équipe de Klein a également proposé d'utiliser ces distributions pour générer un mélange de molécules représentatives de la coupe pétrolière en utilisant une méthode de Monte Carlo dénommée reconstruction stochastique.

Cette méthode a été appliquée à la reconstruction d'une fraction d'asphaltènes par Neurock **[Neurock, 1992 ; Neurock et al., 1994]** Selon leur travaux, les asphaltènes peuvent être caractérisés par 7 attributs moléculaires : les noyaux polycycliques (1), les cycles naphténiques à 6 atomes de carbone (2), les cycles aromatiques (3), le degré de substitution des atomes de carbone naphténiques (4) et des atomes de carbone aromatiques (5), la longueur des chaînes aliphatiques branchées sur les cycles naphténiques (6) et sur les cycles aromatiques (7). A chacun de ces attributs moléculaires est associée une fonction de distribution. Les paramètres des distributions sont obtenus à partir des moyennes et des variances, elles-mêmes déduites à partir des données trouvées dans la littérature **[Hirsch & Altgelt, 1970 ; Speight, 1970 ; Boduszynski, 1988]**. Pour construire une molécule, les distributions sont échantillonnées selon un diagramme de construction proposé par Klein et Savage **[Savage & Klein, 1989]**. Ce diagramme défini l'ordre d'échantillonnage de distributions comme schématisé dans la Figure II-10.

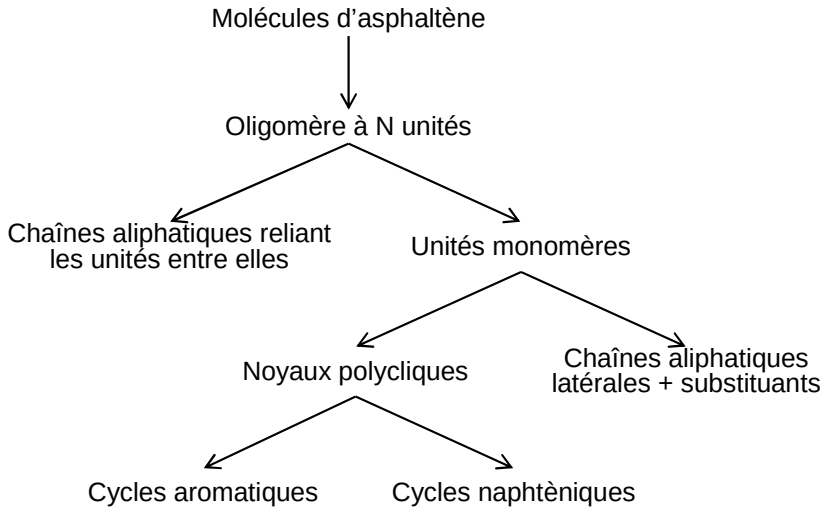


Figure II-10. Diagramme de construction des molécules d'asphaltène proposé par Klein et Savage. **[Savage & Klein, 1989]**.

La Figure II-11 illustre l'exemple de construction d'une molécule d'asphaltène en suivant le diagramme de construction de Klein et Savage.Premièrement, le nombre de noyaux polycycliques de la molécule est déterminé par échantillonnage de la distribution associée à cet attribut. Dans l'exemple de la Figure II-11, la molécule contiendra 3 noyaux. Ensuite, pour chaque noyau les distributions des cycles aromatiques et naphténiques sont échantillonnées ce qui défini le nombre de cycles du noyau. Dans l'exemple de la Figure II-11, le noyau 1 contient 5 cycles aromatiques et 2 cycles naphténiques.

Les cycles sont assemblés aléatoirement entre eux, en commençant par les cycles aromatiques. Ensuite, les distributions liées au degré de substitution des atomes aromatiques et naphténiques sont échantillonnées pour chaque atome périphérique afin de déterminer le nombre de chaînes aliphatiques. Dans la molécule de la Figure II-11, 2 atomes aromatiques et 1 atome naphténique du noyau 1 sont connectés à des chaînes aliphatiques. Finalement, pour chaque chaîne aliphatique liée aux atomes aromatiques et naphténiques, les distributions respectives de longueur de chaîne sont échantillonnées afin de déterminer le nombre d'atomes de carbone des chaînes.

La connexion des chaînes sur les noyaux se fait à travers des chaînes aliphatiques sélectionnées dans l'étape précédente. Ces opérations sont répétées pour les noyaux 2 et 3 afin d'obtenir la structure 2D d'une molécule d'asphaltène.

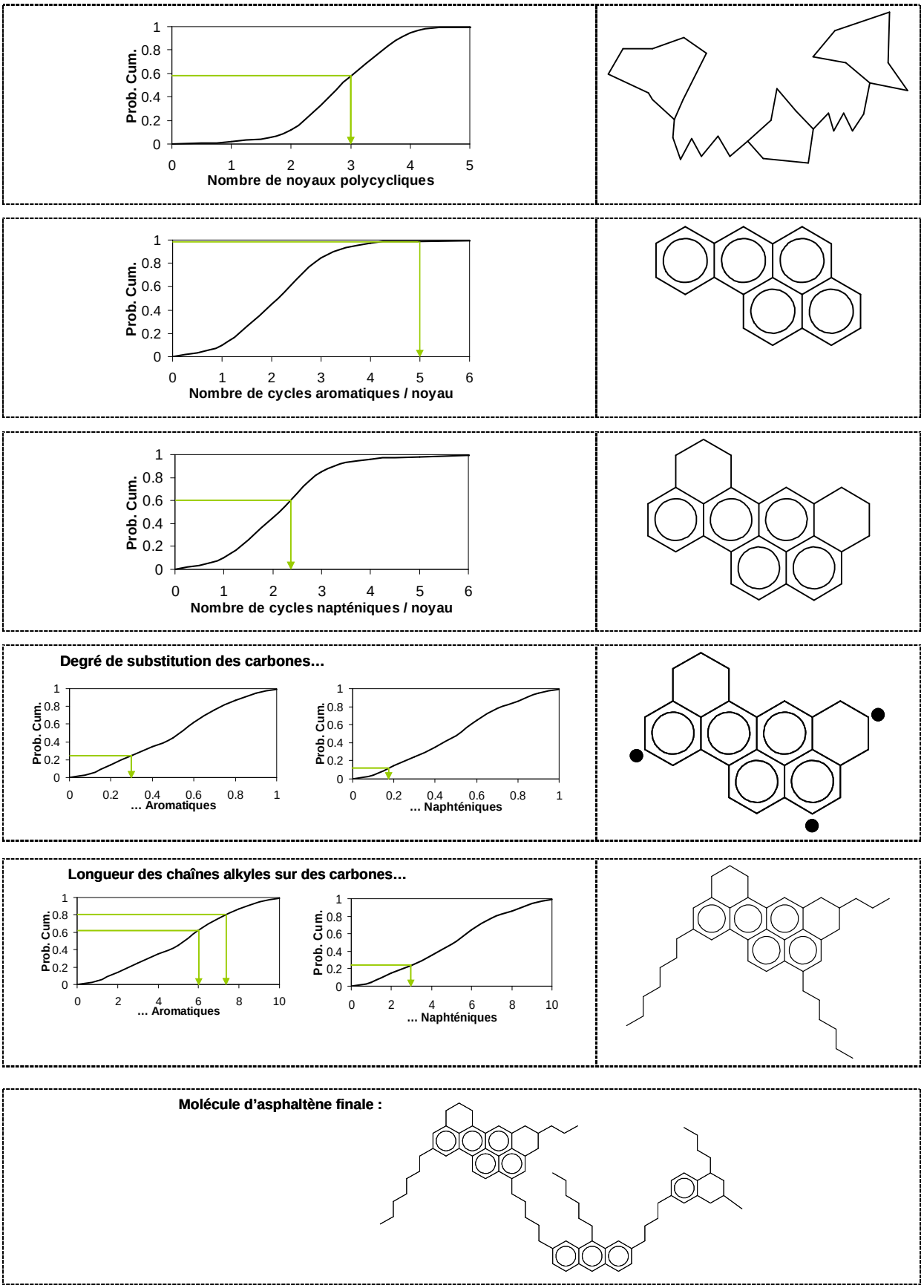


Figure II-11. Exemple de construction d'une molécule d'asphaltene par la méthode de reconstruction stochastique **[Neurock et al., 1994]**.

Pour générer un mélange de N molécules, la procédure de construction d'une molécule est reproduite N fois. Du fait que les molécules sont générées à partir de distributions caractéristiques des asphaltènes, les propriétés du mélange seront identiques à celles de la fraction du pétrole.

Le modèle décrit ci-dessus nécessite d'avoir à l'avance les distributions des groupes structuraux qui décrit les coupes pétrolières. Cependant, les distributions ne peuvent pas être déduites à l'avance dans la plupart des cas, en particulier pour les coupes lourdes. C'est pourquoi, Trauth **[Trauth, 1993 ; Trauth et al., 1994]** a ajouté un optimisateur pour déduire les distributions qui caractérisent la coupe pétrolière. Pour cela, chaque distribution est mise sous la forme d'une loi mathématique paramétrée (loi gaussienne, loi gamma, loi exponentielle, etc…). Pour un ensemble de distributions, un mélange de molécules est généré et leurs propriétés sont calculées à partir des corrélations développées par l'équipe de Klein **[Trauth, 1993 ; Trauth et al., 1994]**. Ensuite, les propriétés du mélange sont comparées avec les données expérimentales de la coupe par l'intermédiaire de la fonction objectif. La valeur de la fonction objectif est ensuite minimisée par l'optimisateur en modifiant les paramètres des distributions. L'optimisation se fait à l'aide d'une méthode d'optimisation globale dénommé le recuit simulé.

D'autres auteurs ont utilisé et amélioré par la suite cette méthode en modifiant l'optimisateur **[Verstraete et al., 2004, 2010 ; Charon-Revellin, 2006]** ou en l'adaptant à de différentes coupes pétrolières, en particulier aux gazoles *Light Cycle Oil* (LCO) **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]**, aux coupes de distillats sous vide (DSV) **[Verstraete et al., 2004 ; Charon-Revellin, 2006 ; Charon-Revellin et al., 2011]** et aux résidus sous vide (RSV) **[Verstraete et al., 2010]**. Ouyang et coll. **[Ouyang et al., 2008]** ont proposent une méthode hybride entre la reconstruction stochastique et la méthode SOL. Les auteurs suggèrent de décrire les molécules à l'aide des vecteurs SOL et d'associer à chaque attribut moléculaire du vecteur une distribution de probabilités qui sera échantillonnée pour obtenir la structure de la molécule.

II.2.2.3 Méthode de couplage entre la reconstruction stochastique et la reconstruction par maximisation entropie

Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]** a observé que la méthode de reconstruction stochastique n'est pas capable de générer un mélange de molécules dont toutes les propriétés sont proches de celles de la coupe à représenter. Cette limitation est due aux hypothèses faites lors de la mise en place de la méthode de reconstruction stochastique qui ne sont pas cohérentes avec les données expérimentales. Par exemple, en utilisant les mêmes distributions pour une coupe donnée, le rapport de fractions massiques entre deux familles de la spectrométrie de masse qui diffèrent d'un cycle

aromatique (par exemple C_nH_{2n-6}/ C_nH_{2n-12} ou $C_nH_{2n-10}S$/ $C_nH_{2n-16}S$) sera constant, ce qui n'est pas vérifiée expérimentalement.

Afin de contourner cet inconvénient, Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]** a proposé un couplage entre la méthode de reconstruction stochastique **[Neurock, 1992 ; Trauth, 1993 ; Neurock et al., 1994 ; Trauth et al., 1994]** (cf. section II.2.2.2) et la méthode de reconstruction par maximisation d'entropie **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004, 2011]** (cf. section II.2.1.6), comme montré dans la Figure II-12.

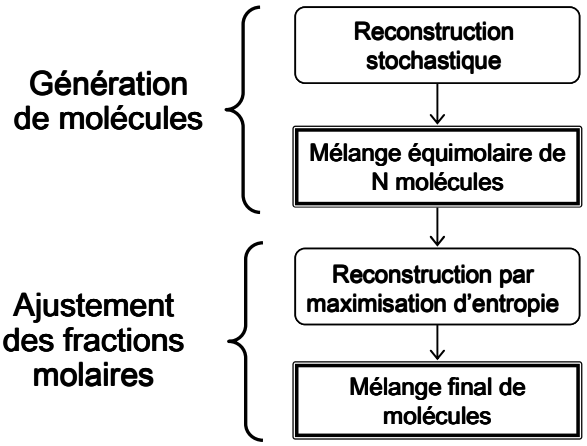


Figure II-12. Couplage des méthodes de reconstruction stochastique et de maximisation d'entropie.

Tout d'abord, la méthode de la reconstruction stochastique est utilisée pour générer un mélange équimolaire de molécules dont les propriétés sont proches des données expérimentales. Deuxièmement, les fractions molaires des molécules sont ajustées par l'intermédiaire de la méthode de reconstruction par maximisation d'entropie afin d'améliorer les caractéristiques du mélange généré dans la première étape. Cette approche a été initialement développée pour les gazoles LCO et puis adaptée aux coupes de distillats sous vide **[Verstraete et al., 2004 ; Charon-Revellin, 2006 ; Charon-Revellin et al., 2011]** et aux coupes de résidus sous vide **[Verstraete et al., 2010]**.

II.2.2.4 Méthode de Sheremata

Comme vue ci-dessous, la méthode de reconstruction stochastique permet de créer un mélange de N molécules ayant les mêmes propriétés de la coupe pétrolière à représenter. Néanmoins, cette représentativité est assurée lorsque le mélange contient un nombre important de molécules, typiquement plus de 5000 molécules **[Petti et al., 1994]**. Ceci peut être contraignant lorsque le mélange est utilisé comme entrée pour un modèle cinétique car il faudra gérer 5000 molécules. Afin de surmonter cet inconvénient, Sheremata et coll. **[Sheremata et al., 2004]** ont proposé une méthode qui permet de créer un mélange

représentatif des coupes pétrolières, en particulier la fraction des asphaltènes, mais contenant un faible nombre de molécules.

La méthode consiste d'abord à générer une bibliothèque de N molécules en utilisant un algorithme basée sur la méthode de reconstruction stochastique. Pour représenter les asphaltènes du type archipel, l'auteur utilise 10 groupes structuraux aromatiques, comme par exemple le benzène, le naphtalène et le pyrène, 1 bloc naphténique et 7 groupes aliphatiques. Les groupes structuraux sont associés à des distributions de probabilités qui seront échantillonnées pour construire les molécules. La structure de la molécule est stockée dans deux matrices. La première matrice définit les groupes structuraux présents dans la molécule et leur numéro, tandis que la connectivité entre les blocs est listée sur la deuxième matrice.

Après avoir généré la bibliothèque de molécules, une optimisation est effectuée pour choisir les meilleures molécules qui seront ajoutées au mélange représentatif de la coupe pétrolière. Dans la première itération, les propriétés de chacune de molécules sont comparées aux données expérimentales à travers d'une fonction objectif. La molécule qui possède la plus petite valeur de fonction objectif est sélectionnée. Cette molécule est ensuite combinée avec toutes les molécules de la bibliothèque. Pour chaque paire de molécules, les fractions molaires sont ajustées afin de minimiser la valeur de la fonction objectif. La meilleure paire, c'est-à-dire celle avec la plus faible valeur de fonction objectif, est sélectionnée. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la différence de la valeur de fonction objectif entre deux itérations consécutives soit inferieure à une tolérance souhaitée, fixée à 1% par l'auteur.

Boek et coll. **[Boek et al., 2009]** ont amélioré la méthode, notamment par l'extension aux asphaltènes du type continental et aussi par l'introduction d'une représentation 3D des molécules.

II.2.3 Conclusions sur la représentation des coupes pétrolières

La représentation des coupes pétrolières peut être obtenue par deux approches distinctes. La première approche consiste à utiliser le maximum possible d'analyses expérimentales afin d'obtenir soit la composition moléculaire lors que cela est possible, soit des détails structuraux proche des détails moléculaires. Cette approche est la plus adaptée à la représentation de coupes légères (essences, naphtas, etc...) voire moyennes (kérosène, gazoles, etc..) car ce sont des coupes moins complexes pour lesquelles des informations moléculaires peuvent être fournies à l'aide des techniques analytiques. La représentation de ces coupes peut être faite sous la forme d'un mélange de molécules clés, mais aussi par un regroupement d'isomères structuraux. Les méthodes de Allen et Liguras **[Liguras & Allen,**

1989 ; Allen, 1991 ; Allen & Liguras, 1991] et de reconstruction par maximisation d'entropie **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004, 2011]** permettent de générer le mélange de molécules clés, tandis que des représentations sous forme de regroupements d'isomères structuraux peuvent être obtenues à partir des méthodes SOL **[Quann & Jaffe, 1992, 1996]**, MTHS **[Peng, 1999 ; Zhang, 1999]**, de reconstruction statistique **[Hudebine et al., 2009]** et la méthode proposé par Pyl et coll. **[Pyl et al., 2011]**.

L'autre approche consiste à n'utiliser que les propriétés moyennes des coupes pétrolières. Pour surmonter l'absence d'information moléculaire, cette approche suppose certaines hypothèses de similarité ou utilisent de fortes contraintes internes qui ne peuvent être fournies par les propriétés moyennes. Cette approche est donc celle utilisé pour reconstruire les coupes plus lourdes parce que les techniques analytiques ne sont pas suffisamment puissantes pour fournir une information moléculaire quantitative de ces coupes. Les coupes lourdes peuvent être représentées soit par une ou plusieurs molécules modèles **[Hirsch & Altgelt, 1970 ; Speight, 1970 ; Faulon et al., 1990 ; Faulon, 1991]** soit par un ensemble de distributions d'attributs moléculaires qui permettent ensuite de générer un mélange synthétique de molécules en utilisant les méthodes de reconstruction stochastique **[Neurock, 1992 ; Trauth, 1993 ; Neurock et al., 1994 ; Trauth et al., 1994]**, de couplage de la reconstruction stochastique et la maximisation d'entropie **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]** et de Sheremata **[Sheremata et al., 2004]**.

Dans le cadre du présent travail, la méthode de reconstruction moléculaire choisie doit être capable de générer une représentation des charges lourdes. Suite à l'étude bibliographique de représentation de coupes pétrolières, les possibilités envisageables sont la représentation par une molécule modèle (ou une par sous-fraction), ou la représentation par un mélange synthétique de molécules. Néanmoins, les molécules modèles ne permettent pas de représenter la profusion des molécules dans les coupes pétrolières, ce qui est inadapté pour la modélisation de procédés parce que les effets de polydispersité, en termes de propriétés physiques pour la séparation, de tailles pour la diffusion dans le catalyseur ou de réactivités pour les réactions, sont perdus. La représentation la plus adaptée aux coupes lourdes est donc le mélange synthétique de molécules. Dans le cadre du présent travail, la méthode de couplage entre reconstruction stochastique et reconstruction par maximisation d'entropie a été choisie pour générer la représentation moléculaire de la charge des procédés à modéliser.

II.3 Méthodes de simulation

La deuxième étape de la méthodologie consiste à simuler l'effet des réactions sur le mélange de molécules généré par la reconstruction moléculaire. La simulation des réactions

peut être effectuée par deux approches différentes : une approche déterministe et une approche stochastique **[Faulon & Carbonell, 2010]**.

L'approche déterministe correspond à la méthode traditionnelle de simulation de réactions qui décrit le système au niveau macroscopique. Cette approche est basée sur des équations continues qui représentent l'évolution de la concentration moléculaire moyenne d'espèces chimiquement actives présentes dans le système. L'évolution d'espèces chimiques dans le temps ou l'espace est donc obtenue par intégration de ces équations.

A l'oppose, l'approche stochastique décrit le système réactionnel au niveau microscopique par l'intermédiaire d'une seule fonction de probabilité dénommé l'équation maîtresse chimique (*Chemical Master Equation* - CME). Cette équation décrit l'évolution de la population de molécules dans le temps. La CME est une équation très difficile à résoudre, à la fois analytiquement et numériquement. Néanmoins, Gillespie a formulé un algorithme qui simule de manière stochastique l'évolution temporelle des molécules avec une précision identique à celle de la CME. Cet algorithme est appelé SSA (*Stochastic Simulation Algorithm*).

II.3.1 Simulation déterministe

L'approche déterministe correspond à l'approche la plus courante pour simuler le système réactionnel, c'est-à-dire obtenir une évolution continue d'espèces chimiques dans le temps ou l'espace.

Un système chimique est traditionnellement décrit dans le cas le plus général par un ensemble de N équations différentielles partielles couplées, où N est le nombre d'espèces chimiquement actives présentes dans le système. Dans le cas d'un réacteur fermé parfaitement agité ou dans le cas d'un réacteur à écoulement piston en régime permanent, le système est décrit par un ensemble de N équations différentielles ordinaires (EDO) couplées. Chaque EDO décrit l'évolution temporelle ou spatiale d'une espèce chimique via leur grandeurs extensives (concentrations, pressions partielles, etc..).

L'évolution du système réactionnel est donc obtenue par intégration de l'ensemble de N EDOs couplées. L'intégration peut être faite en utilisant des méthodes analytiques ou des méthodes numériques (par exemple la méthode d'Euler, de Runge Kutta ou de Gear). La précision de l'approche est liée au pas d'intégration et à des algorithmes parfois très complexes pour prédire et corriger les erreurs d'intégration.

L'approche déterministe décrit le phénomène à l'échelle macroscopique, où le nombre de molécules de chaque espèce et le volume du système sont tellement importants (nombre de molécules dans l'ordre du nombre d'Avogadro) que la concentration des molécules peut être considéré comme constante, donc les espèces peuvent être quantifiées

par une concentration molaire. De ce fait, cette approche est la plus utilisé lors de la modélisation cinétique de procédés de raffinage. En plus, pour un système réactionnel donné le temps de calcul de cette approche est inferieur à celui de l'approche stochastique.

Malgré que cette approche soit la plus utilisée dans la plupart des cas, elle possède aussi deux grands défauts qui peuvent limiter son utilisation. Cette approche ne peut pas être utilisée dans le cas où les fluctuations moléculaires ont une influence importante sur l'évolution du système **[Gillespie, 1976]**. Cela a lieu pour des systèmes qui contiennent un petit nombre de molécules, comme les cellules biologiques, ou lorsque le système se comporte de manière non-linéaire et se trouve proche d'un point d'instabilité **[Oppenheim et al., 1969 ; Kurtz, 1972 ; Libanati, 1992]**.

Le deuxième défaut est lié au fait que cette approche nécessite d'une description préalable du réseau réactionnel afin d'établir les EDOs. Dans le cas de très grands systèmes, comme les réseaux cinétiques mis en œuvre dans les procédés de raffinage traitant les coupes lourdes, la taille du réseau réactionnel est tellement importante qu'il en devient pratiquement ingérable.

II.3.2 Simulations stochastique

Contrairement à l'approche déterministe, l'approche stochastique décrit les phénomènes au niveau moléculaire (échelle microscopique) et les espèces sont quantifiées par le nombre de molécules. L'évolution temporelle du système chimique est décrit, non pas par un ensemble de équations différentielles couplées, mais plutôt par une seule fonction de probabilité dénommé l'équation maîtresse chimique ou CME (*Chemical Master Equation*) **[Gillespie, 1976, 1992]**. En effet, la CME détermine les différents états par lesquels le système se déplace dans le temps. Chaque état a une fonction de distribution associée qui traduit la probabilité que le système soit dans cet état à l'instant t. Cette probabilité dépend des conditions initiales du système, ainsi que de la nature de molécules présentes dans l'état et des réactions que celles-ci peuvent subir.

Parce que cette approche décrit le système au niveau moléculaire, le système n'évolue pas de façon continue, mais en étapes discrètes. Chaque étape décrit la transition du système d'un état à un autre résultant d'une réaction chimique. Chaque transition (ou réaction) a une probabilité associé, laquelle conduit à un changement dans la probabilité d'états du système. La probabilité de transition est fonction des molécules impliquées dans la réaction ainsi que des caractéristiques de la réaction (constantes cinétiques). C'est pourquoi dans la simulation stochastique les constantes cinétiques sont interprétées comme des probabilités que les réactions se produisent en fonction du temps.

Pour la plupart des systèmes la CME est une équation extrêmement difficile à résoudre, à la fois analytiquement et numériquement, à cause de sa grande complexité. Pour surmonter cet inconvénient, Gillespie **[Gillespie, 1976, 2007]** a développé un algorithme qui simule de manière exacte la CME, même si l'équation elle-même n'est jamais utilisée explicitement. Cet algorithme, dénommé SSA (*Stochastic Simulation Algorithm*), est une méthode de Monte Carlo qui génère numériquement les trajectoires de temps des populations de molécules en exacte conformité avec la CME, tel qu'il est illustré dans la Figure II-13.

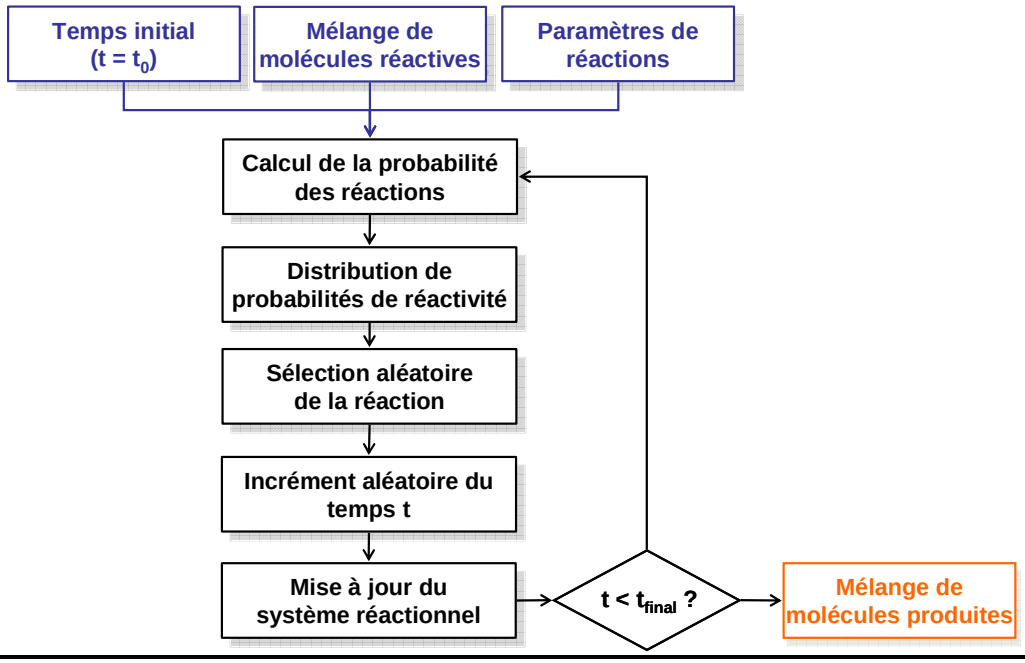


Figure II-13. Schéma général de l'algorithme SSA.

La méthode commence par calculer la probabilité de chaque réaction à partir de la nature des molécules réactifs et de la constante cinétique. Ensuite, ces probabilités sont utilisées pour construire une distribution de probabilités à partir de laquelle une réaction est choisie de manière aléatoire. La réaction choisie se produit et ensuite le système est mise à jour après un incrément de temps également déterminé de façon aléatoire. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le temps de séjour soit atteint. Malgré la simplicité et la précision de l'algorithme SSA, pour un même système réactionnel, la simulation stochastique est plus lente que la simulation déterministe parce qu'il est nécessaire de moyenner un nombre important de simulations pour obtenir une solution précise du système. En effet, comme l'approche stochastique est basée sur une description probabiliste des réactions, chaque simulation obtenue à partir d'un même jeu de conditions initiales est différente des autres. En revanche, la moyenne des simulations converge vers la « vrai » solution lorsque le nombre de simulations augmente.

Plusieurs auteurs **[Gibson & Bruck, 2000 ; Haseltine & Rawlings, 2002, 2005 ; Rao & Arkin, 2003 ; Cao et al., 2004, 2006 ; Haseltine, 2005 ; Gillespie, 2007 ; Mastny et al., 2007]** ont proposé de modifications pour l'algorithme SSA, de façon à réduire le temps de calcul. Néanmoins, dans tous ces cas, la simulation stochastique ne s'approche pas du temps de calcul de la simulation déterministe.

Malgré ces défauts, cette approche peut s'appliquer aux systèmes réactionnels chimiques, dans lesquels le nombre de molécules de chaque espèce chimique est élevé, mais aussi dans le cas où le système contient une petite population de molécules (cellule biologique). De plus, l'approche stochastique ne nécessite pas de préétablir le réseau réactionnel pour effectuer les simulations. En effet, à chaque pas de temps, l'algorithme identifie les chemins réactionnels possibles et choisi une voie. De ce fait, le réseau réactionnel ne doit pas être généré avant de réaliser la simulation.

Certains auteurs ont appliqué l'approche stochastique aux procédés de raffinage. Neurock a simulé le craquage thermique de coupes asphalténiques **[Neurock et al., 1989, 1990 ; Neurock, 1992]** et de coupes de résidu **[Neurock, 1992]**, ainsi que le craquage catalytique de gazoles **[Neurock, 1992]**. Yang et coll. **[Yang et al., 2008]** ont simulé le craquage catalytique d'essences, tandis que Shahrouzi et Guillaume **[Guillaume, 2006 ; Shahrouzi et al., 2008 ; Shahrouzi, 2010]** ont simulé les réactions du procédé d'oligomérisation d'oléfines. Cette approche a également été appliquée à d'autres procédés, notamment le craquage catalytique et thermique de la lignine **[McDermott et al., 1990 ; Libanati, 1992]**, l'hydrolyse des polysaccharides **[Pinto & Kaliaguine, 1991]**, la polymérisation **[Wang & Broadbelt, 2011]** et la pyrolyse de polymères **[Vinu et al., 2012]**.

II.3.3 Conclusions sur les méthodes de simulation

Deux approches peuvent être utilisées pour simuler un système réactionnel : l'approche déterministe et l'approche stochastique.

L'approche déterministe consiste à intégrer l'ensemble d'équations différentielles partielles ou ordinaires qui décrit le système réactionnel. Cette intégration est faite soit par des méthodes analytiques, soit par des méthodes numériques. Cette approche est la plus utilisé lors de la modélisation cinétique de procédés de raffinage. Néanmoins, cette approche ne peut s'appliquer qu'à des systèmes, où le nombre de molécules de chaque espèce chimique est important et où le réseau réactionnel a été établi a priori.

L'approche stochastique est basée sur une description probabiliste du système réactionnel. Cette description est faite par une fonction de probabilité appelée d'équation maîtresse chimique ou CME (*Chemical Master Equation*). Cependant, la CME est une fonction extrêmement complexe; elle est donc très difficile à résoudre. Gillespie **[Gillespie, 1976, 2007]** a développé un algorithme, dénommé SSA (*Stochastic Simulation Algorithm*) qui simule la CME, même si l'équation elle-même n'est jamais utilisée explicitement. Cette approche est sensiblement plus lente que l'approche déterministe parce que plusieurs simulations doivent être effectuées et moyennées afin d'obtenir une représentation précise de l'évolution du système. Néanmoins, elle peut être utilisée pour les systèmes chimiques traditionnels, là où la simulation déterministe peut être utilisée, mais aussi dans le cas où le système contient un petit nombre de molécules ou lorsque le réseau réactionnel ne peut pas être défini au préalable.

Dans le cadre du présent travail, l'approche stochastique semble la plus adaptée à la modélisation des procédés traitant coupes lourdes. En effet, ces coupes pétrolières seront représentées par un nombre limité de molécules, l'ensemble des molécules générées lors de la reconstruction moléculaire. Le couplage entre la reconstruction stochastique et la reconstruction par maximisation d'entropie pour générer la représentation moléculaire de la charge conduira pour chaque charge à un mélange synthétique composé de molécules différentes. En plus, les tailles des molécules représentatives de ces coupes lourdes seront tellement importantes que le nombre de réactions devient trop vaste. De fait, la génération exhaustive de tout le réseau réactionnel semble irréaliste.

II.4 Conclusions du chapitre

La modélisation cinétique d'un procédé de raffinage peut être faite à l'aide de trois approches : regroupement par familles, cinétique mécanistique et approche moléculaire.

Le modèle par regroupement par familles est celui qui est le plus utilisé lors de la modélisation de procédés de raffinage grâce à sa simplicité de mise en œuvre. Néanmoins, nous pensons que ces modèles de regroupement atteignent leurs limites du fait de trop nombreux paramètres descriptif devant être identifies quand ils s'appliquent aux charges lourdes. Le développement de nouveaux modèles cinétiques utilisant des réseaux plus complexes et plus fondamentaux, comme le modèles mécanistiques et moléculaires sont préférables. Le modèle mécanistique permet d'avoir une description détaillé du système réactionnel du fait que le réseau réactionnel contient les intermédiaires de réaction et par conséquent les étapes élémentaires. Cependant, dans le cas des procédés traitant les charges lourdes, la taille du réseau réactionnel est tellement importante que ce type de modèles en devient pratiquement ingérable. Inversement, les modèles moléculaires qui sont eux fondés sur la connaissance chimique, permettent de garder en partie les mêmes avantages que les modèles mécanistiques, mais, en évitant la prise en compte des intermédiaires réactionnels, ils génèrent un réseau réactionnel plus facilement gérable. Nous avons donc choisi ces modèles cinétiques moléculaires pour modéliser les réactions chimiques misent en œuvre dans les procédés traitant les charges lourdes.

La mise en œuvre des modèles moléculaires est néanmoins limitée par l'absence d'information moléculaire pour les coupes pétrolières. Une solution pour contourner cette limitation consiste à utiliser une méthode de reconstruction moléculaire qui agrège toutes les informations analytiques parcellaires. Cette méthode de reconstruction génère un mélange de molécules modèle dont les propriétés physico-chimiques sont similaires à celles de la coupe pétrolière. Suite à l'étude bibliographique, la méthode choisie pour reconstruire les coupes pétrolières lourdes est la méthode de couplage entre la reconstruction stochastique et la reconstruction par maximisation d'entropie. Dans notre cas cette méthode de couplage sera appliquée pour la modélisation de la charge du procédé.

La troisième partie du chapitre présente les méthodes utilisées pour suivre l'évolution des réactions chimiques. Un système peut être simulé selon deux approches différentes:

1 - L'approche "déterministe", consiste à intégrer l'ensemble des équations différentielles (bilans matières ...) usuellement utilisée pour décrire un système réactionnel;

2 - L'approche "stochastique", décrit un système à partir d'une fonction de probabilité appelé "équation maîtresse chimique" ou CME (*Chemical Master Equation*). La CME détermine les différents états (nombre et type de molécules, nombre et type de réactions) par lesquels le système se déplace dans le temps.

Il se trouve que la CME est une fonction complexe à résoudre mais par chance nous bénéficions de l'algorithme numérique de Gillespie. Cet algorithme, appelé SSA (*Stochastic Simulation Algorithm*), permet de simuler le système réactionnel de manière identique à une résolution de la CME.

La comparaison des deux approches de simulation montre que l'approche stochastique est la mieux adaptée à la simulation des réactions des charges lourdes telles que celles étudiées dans ce travail. Dan le cas déterministe la simulation doit prendre en compte l'ensemble des molécules et réactions possible, soit un réseau réactionnel complet. L'avantage de l'approche stochastique est de ne considérer à chaque instant que les molécules existantes et donc de n'utiliser qu'un réseau réactionnel réduit.

En conclusion, la méthodologie retenue se caractérise de la façon suivante :

- Les procédés de raffinage seront modélisés selon une approche moléculaire composée de deux étapes : reconstruction moléculaire de la charge du procédé et simulation des réactions.
- Les charges du procédé seront reconstruites à l'aide de la méthode de couplage entre reconstruction stochastique et reconstruction par maximisation d'entropie.
- L'évolution de la composition de la charge et des produits dérivés sera modélisée par la méthode SSA (*Stochastic Simulation Algorithm*) qui gère l'ensemble de réactions chimiques possibles.

II.5 Références

[Ahmad et al., 2011] Ahmad, M.I., Zhang, N., Jobson, M., "*Molecular components-based representation of petroleum fractions,*" Chemical Engineering Research and Design, 89(4), 410–420, 2011.

[Ali et al., 1990] Ali, L.H., Al-Ghannam, K.A., Al-Rawi, J.M., "*Chemical structure of asphaltenes in heavy crude oils investigated by n.m.r.,*" Fuel, 69(4), 519–521, 1990.

[Ali et al., 2006] Ali, F.A., Ghaloum, N., Hauser, A., "*Structure Representation of Asphaltene GPC Fractions Derived from Kuwaiti Residual Oils,*" Energy & Fuels, 20(1), 231–238, 2006.

[Allen & Liguras, 1991] Allen, D.T., Liguras, D.K., "*Structural models of catalytic cracking chemistry: A case study of a group contribution approach to lumped kinetic modeling*" : Chemical Reactions in Complex Mixtures: The Mobil Workshop, A.M. Sapre, F.J. Krambeck (Eds.), 1st ed., Springer, 1991, 101–125.

[Allen, 1991] Allen, D.T., "*Structural models of catalytic cracking chemistry*" : Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures, G. Astarita, S.I. Sandler (Eds.), 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 1991, 163–180.

[Ancheyta-Juárez et al., 1999] Ancheyta-Juárez, J., López-Isunza, F., Aguilar-Rodríguez, E., "*5-Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking,*" Applied Catalysis A: General, 177(2), 227–235, 1999.

[Artok et al., 1999] Artok, L., Su, Y., Hirose, Y., Hosokawa, M., Murata, S., Nomura, M., "*Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene †,*" Energy & Fuels, 13(2), 287–296, 1999.

[ASTM D2425] "*Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[Aye & Zhang, 2005] Aye, M.M.S., Zhang, N., "*A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information,*" Chemical Engineering Science, 60(23), 6702–6717, 2005.

[Baltanas & Froment, 1985] Baltanas, M.A., Froment, G.F., "*Computer generation of reaction networks and calculation of product distributions in the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on Pt-containing bifunctional catalysts,*" Computers & Chemical Engineering, 9(1), 71–81, 1985.

[Baltanas et al., 1989] Baltanas, M.A., Van Raemdonck, K.K., Froment, G.F., Mohedas, S.R., "*Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and hydrocracking on noble metal-loaded faujasites. 1. Rate parameters for hydroisomerization,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 28(7), 899–910, 1989.

[Beirnaert et al., 2001] Beirnaert, H.C., Alleman, J.R., Marin, G.B., "*A Fundamental Kinetic Model for the Catalytic Cracking of Alkanes on a USY Zeolite in the Presence of Coke Formation,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 40(5), 1337–1347, 2001.

[Bennett, 2009] Bennett, C.A., "*User-controlled Kinetic Network Generation with INGen,*" thèse de doctorat de l'Graduate School-New Brunswick Rutgers, New Jersey (USA), 2009.

[Boduszynski, 1987] Boduszynski, M.M., "*Composition of heavy petroleums. 1. Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400.degree.F (760.degree.C),*" Energy & Fuels, 1(1), 2–11, 1987.

[Boduszynski, 1988] Boduszynski, M.M., "*Composition of heavy petroleums. 2. Molecular characterization,*" Energy & Fuels, 2(5), 597–613, 1988.

[Boek et al., 2009] Boek, E.S., Yakovlev, D.S., Headen, T.F., "*Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation,*" Energy & Fuels, 23(3), 1209–1219, 2009.

[Broadbelt et al., 1994] Broadbelt, L.J., Stark, S.M., Klein, M.T., "*Computer Generated Pyrolysis Modeling: On-the-Fly Generation of Species, Reactions, and Rates,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 33(4), 790–799, 1994.

[Campbell et al., 2009] Campbell, D.M., Bennett, C.A., Hou, Z., Klein, M.T., "*Attribute-Based Modeling of Resid Structure and Reaction,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(4), 1683–1693, 2009.

[Campbell, 1998] Campbell, D.M., "*Stochastic modeling of structure and reaction in hydrocarbon conversion,*" thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1998.

[Cao et al., 2004] Cao, Y., Li, H., Petzold, L.R., "*Efficient formulation of the stochastic simulation algorithm for chemically reacting systems.,*" The Journal of chemical physics, 121(9), 4059–67, 2004.

[Cao et al., 2006] Cao, Y., Gillespie, D.T., Petzold, L.R., "*Efficient step size selection for the tau-leaping simulation method.,*" The Journal of chemical physics, 124(4), 044109, 2006.

[Charon-Revellin et al., 2011] Charon-Revellin, N., Dulot, H., López-García, C., Jose, J., "*Kinetic Modeling of Vacuum Gas Oil Hydrotreatment using a Molecular Reconstruction Approach,*" Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 479–490, 2011.

[Charon-Revellin, 2006] Charon-Revellin, N., "*Modélisation cinétique de l'hydrotraitement des distillats sous vide*," thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2006.

[Choudhury et al., 2010] Choudhury, I.R., Thybaut, J.W., Balasubramanian, P., Denayer, J.F., Martens, J.A., Marin, G.B., "*Synergy between shape selective and non-shape selective bifunctional zeolites modelled via the Single-Event MicroKinetic (SEMK) methodology,*" Chemical Engineering Science, 65(1), 174–178, 2010.

[Christensen et al., 1999] Christensen, G., Apelian, M.R., Hickey, K.J., Jaffe, S.B., "*Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality,*" Chemical Engineering Science, 54(13-14), 2753–2764, 1999.

[Clymans & Froment, 1984] Clymans, P.J., Froment, G.F., "*Computer-generation of reaction paths and rate equations in the thermal cracking of normal and branched paraffins,*" Computers & Chemical Engineering, 8(2), 137–142, 1984.

[Cochegrue et al., 2011] Cochegrue, H., Gauthier, P., Verstraete, J.J., Surla, K., Guillaume, D., … Barbier, J., "*Reduction of Single Event Kinetic Models by Rigorous Relumping: Application to Catalytic Reforming,*" Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 367–397, 2011.

[Corma et al., 2005] Corma, A., Melo, F. V., Sauvanaud, L., "*Kinetic and decay cracking model for a MicroDowner unit,*" Applied Catalysis A: General, 287(1), 34–46, 2005.

[Dewachtere et al., 1999] Dewachtere, N. V., Santaella, F., Froment, G.F., "*Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil,*" Chemical Engineering Science, 54(15-16), 3653–3660, 1999.

[Faulon & Carbonell, 2010] Faulon, J.-L., Carbonell, P., *Reaction network generation* : Handbook of Chemoinformatics Algorithms, CRC Press, 2010, 317–343.

[Faulon & Sault, 2001] Faulon, J.-L., Sault, A.G., "*Stochastic Generator of Chemical Structure. 3. Reaction Network Generation,*" Journal of Chemical Information and Modeling, 41(4), 894–908, 2001.

[Faulon et al., 1990] Faulon, J.-L., Vandenbroucke, M., Drappier, J.M., Behar, F., Romero, M., "*Modélisation des structures chimiques des macromolécules sédimentaires : le logiciel XMOL Software,*" Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 45(2), 161–180, 1990.

[Faulon, 1991] Faulon, J.-L., "*Prediction, elucidation et modelisation moleculaire: Algorithmes et applications en geochimie,*" thèse de doctorat de l'école nationale superieure des mines, Paris, 1991.

[Faulon, 1994] Faulon, J.-L., "*Stochastic Generator of Chemical Structure. 1. Application to the Structure Elucidation of Large Molecules,*" Journal of Chemical Information and Modeling, 34(5), 1204–1218, 1994.

[Feiyue & Huixin, 2012] Feiyue, W., Huixin, W., "*The Establishment of a Lumped Kinetic Model for FDFCC,*" Petroleum Science and Technology, 30(10), 1031–1039, 2012.

[Feng et al., 1993] Feng, W., Vynckier, E., Froment, G.F., "*Single event kinetics of catalytic cracking,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(12), 2997–3005, 1993.

[Ferreira et al., 2010] Ferreira, C., Marques, J., Tayakout-Fayolle, M., Guibard, I., Lemos, F., … Ramôa Ribeiro, F., "*Modeling residue hydrotreating,*" Chemical Engineering Science, 65(1), 322–329, 2010.

[Froment, 2005] Froment, G.F., "*Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes,*" Catalysis Reviews, 47(1), 83–124, 2005.

[Gabelle, 2006] Gabelle, J.-C., "*Reconstruction Moleculaire de coupes pétrolières,*" IFP Energies nouvelles Lyon, 2006. (Rapport de stage)

[Gauthier et al., 2008] Gauthier, T., Danial-Fortain, P., Merdrignac, I., Guibard, I., Quoineaud, A.-A., "*Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues,*" Catalysis Today, 130(2-4), 429–438, 2008.

[Gibson & Bruck, 2000] Gibson, M.A., Bruck, J., "*Efficient Exact Stochastic Simulation of Chemical Systems with Many Species and Many Channels,*" The Journal of Physical Chemistry A, 104(9), 1876–1889, 2000.

[Gillespie, 1976] Gillespie, D.T., "*A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions,*" Journal of Computational Physics, 22(4), 403–434, 1976.

[Gillespie, 1992] Gillespie, D.T., "*A rigorous derivation of the chemical master equation,*" Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 188(1-3), 404–425, 1992.

[Gillespie, 2007] Gillespie, D.T., "*Stochastic simulation of chemical kinetics.,*" Annual review of physical chemistry, 58, 35–55, 2007.

[Gomez-Prado et al., 2008] Gomez-Prado, J., Zhang, N., Theodoropoulos, C., "*Characterisation of heavy petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation,*" Energy, 33(6), 974–987, 2008.

[Gray, 1990] Gray, M.R., "*Lumped kinetics of structural groups: hydrotreating of heavy distillate,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 29(4), 505–512, 1990.

[Guillaume et al., 2003] Guillaume, D., Surla, K., Galtier, P., "*From single events theory to molecular kinetics—application to industrial process modelling,*" Chemical Engineering Science, 58(21), 4861–4869, 2003.

[Guillaume et al., 2011] Guillaume, D., Valéry, E., Verstraete, J.J., Surla, K., Galtier, P., Schweich, D., "*Single Event Kinetic Modelling without Explicit Generation of Large Networks: Application to Hydrocracking of Long Paraffins,*" Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 399–422, 2011.

[Guillaume, 2006] Guillaume, D., "*Network Generation of Oligomerization Reactions: Principles,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(13), 4554–4557, 2006.

[Hammett, 1937] Hammett, L.P., "*The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives,*" Journal of the American Chemical Society, 59(1), 96–103, 1937.

[Haseltine & Rawlings, 2002] Haseltine, E.L., Rawlings, J.B., "*Approximate simulation of coupled fast and slow reactions for stochastic chemical kinetics,*" The Journal of Chemical Physics, 117(15), 6959, 2002.

[Haseltine & Rawlings, 2005] Haseltine, E.L., Rawlings, J.B., "*On the origins of approximations for stochastic chemical kinetics.,*" The Journal of chemical physics, 123(16), 164115, 2005.

[Haseltine, 2005] Haseltine, E.L., "*Systems analysis of stochastic and population balance models for chemically reacting systems,*" thèse de doctorat de l'university of Wisconsin-Madison, Madison (USA), 2005.

[Haulle, 2002] Haulle, F.X., "*Modélisation cinétique de l'hydrotraitement en lit fixe des résidus pétrolièrs: Etude de la réactivité des composés soufrés*", thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2002.

[Hillewaert et al., 1988] Hillewaert, L.P., Dierickx, J.L., Froment, G.F., "*Computer generation of reaction schemes and rate equations for thermal cracking,*" AIChE Journal, 34(1), 17–24, 1988.

[Hirsch & Altgelt, 1970] Hirsch, E., Altgelt, K.H., "*Integrated structural analysis. Method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends,*" Analytical Chemistry, 42(12), 1330–1339, 1970.

[Hu et al., 2002] Hu, S., Towler, G., Zhu, F.X.X., "*Combine Molecular Modeling with Optimization to Stretch Refinery Operation,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(4), 825–841, 2002.

[Hudebine & Verstraete, 2004] Hudebine, D., Verstraete, J.J., "*Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses,*" Chemical Engineering Science, 59(22-23), 4755–4763, 2004.

[Hudebine & Verstraete, 2011] Hudebine, D., Verstraete, J.J., "*Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines,*" Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 437–460, 2011.

[Hudebine et al., 2009] Hudebine, D., Verstraete, J.J., Chapus, T., "*Statistical Reconstruction of Gas Oil Cuts,*" Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 461–477, 2009.

[Hudebine, 2003] Hudebine, D., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières,*" thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2003.

[Jacob et al., 1976] Jacob, S.M., Gross, B., Voltz, S.E., Weekman, V.W., "*A lumping and reaction scheme for catalytic cracking,*" AIChE Journal, 22(4), 701–713, 1976.

[Jacob et al., 1998] Jacob, S.M., Quann, R.J., Sanchez, E., Wells, M.E., "*Compositional modeling reduces crude-analysis time, predicts yields,*" Oil & Gas Journal, 96(27), 51–58, 1998.

[Jaffe et al., 2005] Jaffe, S.B., Freund, H., Olmstead, W.N., "*Extension of Structure-Oriented Lumping to Vacuum Residua,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(26), 9840–9852, 2005.

[Joshi et al., 1999] Joshi, P. V., Freund, H., Klein, M.T., "*Directed Kinetic Model Building: Seeding as a Model Reduction Tool,*" Energy & Fuels, 13(4), 877–880, 1999.

[Joshi, 1998] Joshi, P. V., "*Molecular and mechanistic modeling of complex process chemistries,*" thèse de doctorat de l'university of Delaware, Delaware (USA), 1998.

[Korre, 1994] Korre, S.C., "*Quantitative structure / Reactivity correlations as a reaction engineering tool: Applications to hydrocracking of polynuclear aromatics*," thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1994.

[Köseoğlu & Phillips, 1987] Köseoğlu, R.Ö., Phillips, C.R., "*Kinetics of non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen,*" Fuel, 66(6), 741–748, 1987.

[Köseoğlu & Phillips, 1988] Köseoğlu, R.Ö., Phillips, C.R., "*Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen,*" Fuel, 67(7), 906–915, 1988.

[Kumar & Froment, 2007] Kumar, H., Froment, G.F., "*Mechanistic Kinetic Modeling of the Hydrocracking of Complex Feedstocks, such as Vacuum Gas Oils,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(18), 5881–5897, 2007.

[Kurtz, 1972] Kurtz, T.G., "*The Relationship between Stochastic and Deterministic Models for Chemical Reactions,*" The Journal of Chemical Physics, 57(7), 2976, 1972.

[Landau et al., 1993] Landau, R.N., Korre, S.C., Neurock, M., Klein, M.T., Quann, R.J., "*Hydrocracking of Heavy Oils: Development of Structure/Reactivity Correlations for Kinetics,*" Preprints of papers - American chemical society, Division of fuel chemistry, 1871–1877, 1993.

[Laxmi Narasimhan et al., 2006] Laxmi Narasimhan, C.S., Thybaut, J.W., Martens, J.A., Jacobs, P.A., Denayer, J.F., Marin, G.B., "*A unified single-event microkinetic model for alkane hydroconversion in different aggregation states on Pt/H-USY-zeolites.,*" The journal of physical chemistry. B, 110(13), 6750–8, 2006.

[Libanati, 1992] Libanati, C., "*Monte Carlo Simulation of complex reactive macromolecular systems,*" thèse de doctorat de l'university of Delaware, Delaware (USA), 1992.

[Liguras & Allen, 1989] Liguras, D.K., Allen, D.T., "*Structural models for catalytic cracking. 1. Model compound reactions,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 28(6), 665–673, 1989.

[Liguras & Allen, 1989] Liguras, D.K., Allen, D.T., "*Structural models for catalytic cracking. 2. Reactions of simulated oil mixtures,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 28(6), 674–683, 1989.

[López-García et al., 2010] López-García, C., Hudebine, D., Schweitzer, J.-M., Verstraete, J.J., Ferré, D., "*In-depth modeling of gas oil hydrotreating: From feedstock reconstruction to reactor stability analysis,*" Catalysis Today, 150(3-4), 279–299, 2010.

[Martens & Marin, 2001] Martens, G.G., Marin, G.B., "*Kinetics for hydrocracking based on structural classes: Model development and application,*" AIChE Journal, 47(7), 1607–1622, 2001.

[Martinis & Froment, 2006] Martinis, J.M., Froment, G.F., "*Alkylation on Solid Acids. Part 2. Single-Event Kinetic Modeling,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(3), 954–967, 2006.

[Mastny et al., 2007] Mastny, E.A., Haseltine, E.L., Rawlings, J.B., "*Two classes of quasi-steady-state model reductions for stochastic kinetics,*" The Journal of chemical physics, 127(9), 094106, 2007.

[McDermott et al., 1990] McDermott, J.B., Libanati, C., LaMarca, C., Klein, M.T., "*Quantitative use of model compound information: Monte Carlo simulation of the reactions of complex macromolecules,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 29(1), 22–29, 1990.

[Mitsios et al., 2009] Mitsios, M., Guillaume, D., Galtier, P., Schweich, D., "*Single-Event Microkinetic Model for Long-Chain Paraffin Hydrocracking and Hydroisomerization on an Amorphous Pt/SiO 2 ·Al 2 O 3 Catalyst,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(7), 3284–3292, 2009.

[Mizan et al., 1998] Mizan, T.I., Hou, G., Klein, M.T., "*Mechanistic Modeling of the Hydroisomerization of High Carbon Number Waxes*," AICHE Meeting New Orleans, 1998.

[Mochida & Yoneda, 1967a] Mochida, I., Yoneda, Y., "*Linear Free Energy Relationships in heterogeneous catalysis. III.Temperature effects in dealkylation of alkylbenzenes on the cracking catalysts,*" Journal of Catalysis, 8, 223–230, 1967.

[Mochida & Yoneda, 1967b] Mochida, I., Yoneda, Y., "*Linear free energy relationships in heterogeneous catalysis: I. Dealkylation of alkylbenzenes on cracking catalysts,*" Journal of Catalysis, 7(2), 386–392, 1967.

[Mochida & Yoneda, 1967c] Mochida, I., Yoneda, Y., "*Linear free energy relationships in heterogeneous catalysis: II. Dealkylation and isomerization reactions on various solid acid catalysts,*" Journal of Catalysis, 7, 393–396, 1967.

[Mochida et al., 1967] Mochida, I., Take, J.-I., Saito, Y., Yoneda, Y., "*Linear free-energy relationships in heterogeneous catalysis: VI Catalytic elimination reaction of hydrogen chloride from chloroethanes on solids acid and bases,*" Journal of Organic Chemistry, 32(12), 3894–3898, 1967.

[Moreau et al., 1988] Moreau, C., Aubert, C., Durand, R., Zmimita, N., Geneste, P., "*Structure-activity relationships in hydroprocessing of aromatic and heteroaromatic model compounds over sulphided NiO-MoO3/γ-Al2O3 and Nio-WO3/ γ -Al2O3 catalysts; chemical evidence for the existence of two types of catalytic sites,*" Journal of Catalysis, 4, 117–131, 1988.

[Mosby et al., 1986] Mosby, J.F., Buttke, R.D., Cox, J.A., Nikolaides, C., "*Process characterization of expanded-bed reactors in series,*" Chemical Engineering Science, 41(4), 989–995, 1986.

[Moustafa & Froment, 2003] Moustafa, T.M., Froment, G.F., "*Kinetic Modeling of Coke Formation and Deactivation in the Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(1), 14–25, 2003.

[Neurock et al., 1989] Neurock, M., Libanati, C., Klein, M.T., "*Modelling Asphaltene Reaction Pathways: Intrinsic Chemistry,*" AIChE Symposium Series, 85, 7–14, 1989.

[Neurock et al., 1990] Neurock, M., Libanati, C., Nigam, A., Klein, M.T., "*Monte carlo simulation of complex reaction systems: molecular structure and reactivity in modelling heavy oils,*" Chemical Engineering Science, 45(8), 2083–2088, 1990.

[Neurock et al., 1994] Neurock, M., Nigam, A., Trauth, D.M., Klein, M.T., "*Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms,*" Chemical Engineering Science, 49(24), 4153–4177, 1994.

[Neurock, 1992] Neurock, M., "*A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems,*" thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1992.

[Nigam & Klein, 1993] Nigam, A., Klein, M.T., "*A mechanism-oriented lumping strategy for heavy hydrocarbon pyrolysis: imposition of quantitative structure-reactivity relationships for pure components,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(7), 1297–1303, 1993.

[Oppenheim et al., 1969] Oppenheim, I., Shuler, K.E., Weiss, G.H., "*Stochastic and Deterministic Formulation of Chemical Rate Equations,*" The Journal of Chemical Physics, 50(1), 460, 1969.

[Ouyang et al., 2008] Ouyang, F.-S., Li, B., Jiang, H.-B., Weng, H.-X., Ma, F.-S., "*A Novel Kinetic Model for Complex Reaction Systems in Molecular Level: Part 1. Monte Carlo Simulation of Feedstock,*" Petroleum Science and Technology, 26(15), 1811–1821, 2008.

[Parnas & Allen, 1988] Parnas, R.S., Allen, D.T., "*Compound class modeling of hydropyrolysis,*" Chemical Engineering Science, 43(10), 2845–2857, 1988.

[Peng, 1999] Peng, B., "*Molecular modelling of petroleum processes*", thèse de doctorat de l'University of Manchester - Institute of Science and Technology, 1999.

[Petti et al., 1994] Petti, T.F., Trauth, D.M., Stark, S.M., Neurock, M., Yasar, M., Klein, M.T., "*CPU Issues in the Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization, Reaction, and Monte Carlo Modeling,*" Energy & Fuels, 8(3), 570–575, 1994.

[Pinto & Kaliaguine, 1991] Pinto, J.-H.Q., Kaliaguine, S., "*A Monte Carlo analysis of acid hydrolysis of glycosidic bonds in polysaccharides,*" AIChE Journal, 37(6), 905–914, 1991.

[Pitault et al., 1994] Pitault, I., Nevicato, D., Forissier, M., Bernard, J.-R., "*Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil,*" Chemical Engineering Science, 49(24), 4249–4262, 1994.

[Pyl et al., 2011] Pyl, S.P., Hou, Z., Van Geem, K.M., Reyniers, M.-F., Marin, G.B., Klein, M.T., "*Modeling the Composition of Crude Oil Fractions Using Constrained Homologous Series,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 10850-10858, 2011.

[Quann & Jaffe, 1992] Quann, R.J., Jaffe, S.B., "*Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 31(11), 2483–2497, 1992.

[Quann & Jaffe, 1996] Quann, R.J., Jaffe, S.B., "*Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining,*" Chemical Engineering Science, 51(10), 1615–1635, 1996.

[Quintana-Solórzano et al., 2010] Quintana-Solórzano, R., Thybaut, J.W., Galtier, P., Marin, G.B., "*Simulation of an industrial riser for catalytic cracking in the presence of coking using Single-Event MicroKinetics,*" Catalysis Today, 150(3-4), 319–331, 2010.

[Rao & Arkin, 2003] Rao, C. V., Arkin, A.P., "*Stochastic chemical kinetics and the quasi-steady-state assumption: Application to the Gillespie algorithm,*" The Journal of Chemical Physics, 118(11), 4999, 2003.

[Russell et al., 1994] Russell, C.L., Klein, M.T., Quann, R.J., Trewella, J., "*Catalytic Hydrocracking Reaction Pathways, Kinetics, and Mechanisms of n-Alkylbenzenes,*" Energy & Fuels, 8(6), 1394–1400, 1994.

[Russell, 1995] Russell, C.L., "*Molecular modeling of the catalytic hydrocracking of complex mixtures: Reactions of alkyl aromatic and alkyl polynuclear aromatic hydrocarbons,*" thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1995.

[Saeys et al., 2004] Saeys, M., Reyniers, M.-F., Marin, G.B., Van Speybroeck, V., Waroquier, M., "*Ab initio group contribution method for activation energies for radical additions,*" AIChE Journal, 50(2), 2004.

[Sanchez et al., 2005] Sanchez, S., Rodríguez, M.A., Ancheyta, J., "*Kinetic Model for Moderate Hydrocracking of Heavy Oils,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(25), 9409–9413, 2005.

[Sato, 1997] Sato, S., "*The development of support program for the analysis of average molecular structures by personal computer,*" Sekiyu Gakkaishi (in Japanese), 40(1), 46–51, 1997.

[Savage & Klein, 1989] Savage, P.E., Klein, M.T., "*Asphaltene reaction pathways—v. Chemical and mathematical modeling,*" Chemical Engineering Science, 44(2), 393–404, 1989.

[Schweitzer & Kressmann, 2004] Schweitzer, J.-M., Kressmann, S., "*Ebullated bed reactor modeling for residue conversion,*" Chemical Engineering Science, 59(22-23), 5637–5645, 2004.

[Schweitzer et al., 1999] Schweitzer, J.-M., Galtier, P., Schweich, D., "*A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor,*" Chemical Engineering Science, 54(13-14), 2441–2452, 1999.

[Shahrouzi et al., 2008] Shahrouzi, J.R., Guillaume, D., Rouchon, P., Da Costa, P., "*Stochastic Simulation and Single Events Kinetic Modeling: Application to Olefin Oligomerization,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(13), 4308–4316, 2008.

[Shahrouzi, 2010] Shahrouzi, J.R., "*Simulation and kinetic reduction of complex reaction systems using stochastic approach: Application to oligomérisation*," thèse de doctorat de l'Université de Paris, 2010.

[Shannon, 1948] Shannon, C.E., "*A mathematical theory of communication,*" The Bell System Technical Journal, 27(1), 379–423, 623–656, 1948.

[Sheremata et al., 2004] Sheremata, J.M., Gray, M.R., Dettman, H.D., McCaffrey, W.C., "*Quantitative Molecular Representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltenes,*" Energy & Fuels, 18(5), 1377–1384, 004.

[Sotelo-Boyás & Froment, 2009] Sotelo-Boyás, R., Froment, G.F., "*Fundamental Kinetic Modeling of Catalytic Reforming,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(3), 1107–1119, 2009.

[Speight, 1970] Speight, J.G., "*A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy,*" Fuel, 49(1), 76–90, 1970.

[Stangeland, 1974] Stangeland, B.E., "*A Kinetic Model for the Prediction of Hydrocracker Yields,*" Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 13(1), 71–76, 1974.

[Surla et al., 2004] Surla, K., Vleeming, H., Guillaume, D., Galtier, P., "*A single events kinetic model: -butane isomerization,*" Chemical Engineering Science, 59(22-23), 4773–4779, 2004.

[Suzuki et al., 1982] Suzuki, T., Itoh, M., Takegami, Y., Watanabe, Y., "*Chemical structure of tar-sand bitumens by 13C and 1H n.m.r. spectroscopic methods,*" Fuel, 61(5), 402–410, 1982.

[Svoboda et al., 1995] Svoboda, G.D., Vynckier, E., Debrabandere, B., Froment, G.F., "*Single-Event Rate Parameters for Paraffin Hydrocracking on a Pt/US-Y Zeolite,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(11), 3793–3800, 1995.

[Takegami et al., 1980] Takegami, Y., Watanabe, Y., Suzuki, T., Mitsudo, T., Itoh, M., "*Structural investigation on column-chromatographed vacuum residues of various petroleum crudes by 13C nuclear magnetic resonance spectroscopy,*" Fuel, 59(4), 253–259, 1980.

[Thybaut & Marin, 2003] Thybaut, J.W., Marin, G.B., "*Kinetic Modeling of the Conversion of Complex Hydrocarbon Feedstocks by Acid Catalysts,*" Chemical Engineering & Technology, 26(4), 509–514, 2003.

[Thybaut et al., 2009] Thybaut, J.W., Choudhury, I.R., Denayer, J.F., Baron, G. V., Jacobs, P.A., … Marin, G.B., "*Design of Optimum Zeolite Pore System for Central Hydrocracking of Long-Chain n-Alkanes based on a Single-Event Microkinetic Model,*" Topics in Catalysis, 52(9), 1251–1260, 2009.

[Trauth et al., 1994] Trauth, D.M., Stark, S.M., Petti, T.F., Neurock, M., Klein, M.T., "*Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling,*" Energy & Fuels, 8(3), 576–580, 1994.

[Trauth, 1993] Trauth, D.M., "*Structure of complex mixtures through characterization, reaction, and modeling*," thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1993.

[Valéry et al., 2007] Valéry, E., Guillaume, D., Surla, K., Galtier, P., Verstraete, J.J., Schweich, D., "*Kinetic Modeling of Acid Catalyzed Hydrocracking of Heavy Molecules: Application to Squalane,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(14), 4755–4763, 2007.

[Valéry, 2002] Valéry, E., "*Application de la théorie des événements constitutifs à l'hydrocraquage de paraffines lourdes*," thèse de doctorat de l'université Claude Bernard, Lyon, 2002.

[Van Geem et al., 2007] Van Geem, K.M., Hudebine, D., Reyniers, M.-F., Wahl, F., Verstraete, J.J., Marin, G.B., "*Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices,*" Computers & Chemical Engineering, 31(9), 1020–1034, 2007.

[Van Geem et al., 2008] Van Geem, K.M., Reyniers, M.-F., Marin, G.B., "*Challenges of Modeling Steam Cracking of Heavy Feedstocks,*" Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 63(1), 79–94, 2008.

[Verstraete et al., 2004] Verstraete, J.J., Revellin, N., Dulot, H., "*Molecular reconstruction of vacuum gasoils,*" Preprints of papers - American chemical society, Division of fuel chemistry, 49(1), 20–21, 2004.

[Verstraete et al., 2007] Verstraete, J.J., Le Lannic, K., Guibard, I., "*Modeling fixed-bed residue hydrotreating processes,*" Chemical Engineering Science, 62(18-20), 5402–5408, 2007.

[Verstraete et al., 2010] Verstraete, J.J., Schnongs, P., Dulot, H., Hudebine, D., "*Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions,*" Chemical Engineering Science, 65(1), 304–312, 2010.

[Vinu et al., 2012] Vinu, R., Levine, S.E., Wang, L., Broadbelt, L.J., "*Detailed mechanistic modeling of poly(styrene peroxide) pyrolysis using kinetic Monte Carlo simulation,*" Chemical Engineering Science, 69(1), 456–471, 2012.

[Vynckier & Froment, 1991] Vynckier, E., Froment, G.F., "*Modeling of the Kinetics of Complex Processes based upon Elementary Steps* : Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures, G. Astarita, S.I. Sandler (Eds.), Elsevier B.V., Amsterdam, 1991, 131–161.

[Walter & Klein, 1995] Walter, T.D., Klein, M.T., "*A Mechanistic Model of the Pyrolysis Chemistry of 4-(1-Naphthylmethyl)bibenzyl as a Probe of Hydrocarbon Structure/Reactivity Relationships,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(12), 4244–4253, 1995.

[Wang & Broadbelt, 2011] Wang, L., Broadbelt, L.J., "*Tracking Explicit Chain Sequence in Kinetic Monte Carlo Simulations,*" Macromolecular Theory and Simulations, 20(1), 54–64, 2011.

[Watson et al., 1996] Watson, B.A., Klein, M.T., Harding, R.H., "*Mechanistic Modeling of n -Heptane Cracking on HZSM-5,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 35(5), 1506–1516, 1996.

[Watson et al., 1997a] Watson, B.A., Klein, M.T., Harding, R.H., "*Catalytic cracking of alkylbenzenes: Modeling the reaction pathways and mechanisms,*" Applied Catalysis A: General, 160(1), 13–39, 1997.

[Watson et al., 1997b] Watson, B.A., Klein, M.T., Harding, R.H., "*Mechanistic Modeling of a 1-Phenyloctane/ n -Hexadecane Mixture on Rare Earth Y Zeolite,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(8), 2954, 1997.

[Watson et al., 1997c] Watson, B.A., Klein, M.T., Harding, R.H., "*Catalytic cracking of alkylcyclohexanes: Modeling the reaction pathways and mechanisms,*" International Journal of Chemical Kinetics, 29(7), 545–560, 1997.

[Wauters & Marin, 2001] Wauters, S., Marin, G.B., "*Computer generation of a network of elementary steps for coke formation during the thermal cracking of hydrocarbons,*" Chemical Engineering Journal, 82(1-3), 267–279, 2001.

[Weekman & Nace, 1970] Weekman, V.W., Nace, D.M., "*Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors,*" AIChE Journal, 16(3), 397–404, 1970.

[Weekman, 1979] Weekman, V.W., "*Lumps, models, and kinetics in practice,*" AIChE Monograph Series, 75(11), 1–29, 1979.

[Wei et al., 2008] Wei, W., Bennett, C.A., Tanaka, R., Hou, G., Klein, M.T., "*Computer aided kinetic modeling with KMT and KME,*" Fuel Processing Technology, 89(4), 350–363, 2008.

[Xiao et al., 1997] Xiao, Y., Longo, J.M., Hieshima, G.B., Hill, R.J., "*Understanding the Kinetics and Mechanisms of Hydrocarbon Thermal Cracking: An Ab Initio Approach †,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(10), 4033–4040, 1997.

[Yang et al., 2008] Yang, B., Zhou, X., Chen, C., Yuan, J., Wang, L., "*Molecule Simulation for the Secondary Reactions of Fluid Catalytic Cracking Gasoline by the Method of Structure Oriented Lumping Combined with Monte Carlo,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(14), 4648–4657, 2008.

[Zhang, 1999] Zhang, Y., "*A Molecular approach for characterisation and property predictions of petroleum mixtures with applications to refinery modelling*," thèse de doctorat de l'University of Manchester - Institute of science and technology, Manchester (England), 1999.

Chapitre III - Reconstruction moléculaire

Plan du chapitre

Ce chapitre est dédie à la description de la première étape de la méthodologie développé au cours de cette thèse. Cette étape consiste à générer un mélange de molécules représentatif de la charge du procédé. Dans le cadre du présent travail, la génération du mélange représentatif de la charge du procédé se fait à l'aide d'une méthode de couplage entre la reconstruction stochastique (RS) et la reconstruction par maximisation d'entropie (RME), noté couplage RS/RME. Comme il a été vu dans le chapitre précédent, cette approche se décompose en deux étapes. Dans la première étape, la méthode RS est utilisée pour générer un mélange équimolaire de molécules dont les propriétés sont proches de la coupe à représenter. Ensuite, la méthode RME est mise en œuvre pour ajuster les fractions molaires des molécules afin d'améliorer les caractéristiques du mélange.

Dans ce chapitre, le couplage RS/RME est présenté en mettant en évidence les modifications effectuées au cours de cette thèse. Dans un premier temps, la méthode de reconstruction stochastique sera décrite, où l'ensemble des processus qui conduisent à la génération du mélange équimolaire seront illustrées. La deuxième partie de ce chapitre sera réservée à la description de l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie.

III.1 Reconstruction Stochastique

III.1.1 Description générale de la méthode

L'objectif de la méthode de reconstruction stochastique (RS) est de créer un mélange équimolaire de molécules qui a les mêmes propriétés qu'une coupe pétrolière donnée. Pour cela, cette méthode s'appuie sur les deux principes suivants :

1 - La coupe pétrolière peut être caractérisée à l'aide d'un ensemble de fonctions de distributions de probabilité d'attributs moléculaires, comme le nombre de cycles aromatiques, la longueur des paraffines ou le type de composé.

2 - La molécule est une juxtaposition de blocs structuraux, qui sont caractérisés par les attributs moléculaires.

La Figure III-1 représente la méthode de reconstruction stochastique sous forme d'un schéma simplifié.

A partir de deux principes décrit ci-dessus, un mélange équimolaire de N molécules peut être créé par échantillonnage des fonctions de distribution en utilisant un diagramme de construction et de lois de construction. En effet, les fonctions de distributions sont échantillonnées, en suivant une hiérarchie définie par le diagramme de construction, pour déterminer les blocs structuraux qui constituent la molécule. Ces blocs structuraux sont ensuite assemblés en respectant les lois de construction qui évitent la création de molécules chimiquement impossible ou improbable. Pour créer un mélange de N molécules, il suffit de

reproduire N fois la procédure de construction d'une molécule. Pour chaque molécule construite, ses propriétés sont calculées soit par inspection directe de sa structure soit par des méthodes de contribution de groupes, avec pour objectif ultérieur de calculer les propriétés du mélange. Lorsque les propriétés du mélange sont calculées, elles sont comparées aux analyses expérimentales à l'aide d'une fonction objectif. Finalement, la dernière partie de la méthode consiste à optimiser les distributions de probabilité d'attributs moléculaires, qui sont paramétrées. Pour ce faire, une méthode d'optimisation est mise en œuvre afin de minimiser la fonction objectif et de trouver un mélange dont les caractéristiques sont les plus proches de celles de la coupe pétrolière à représenter.

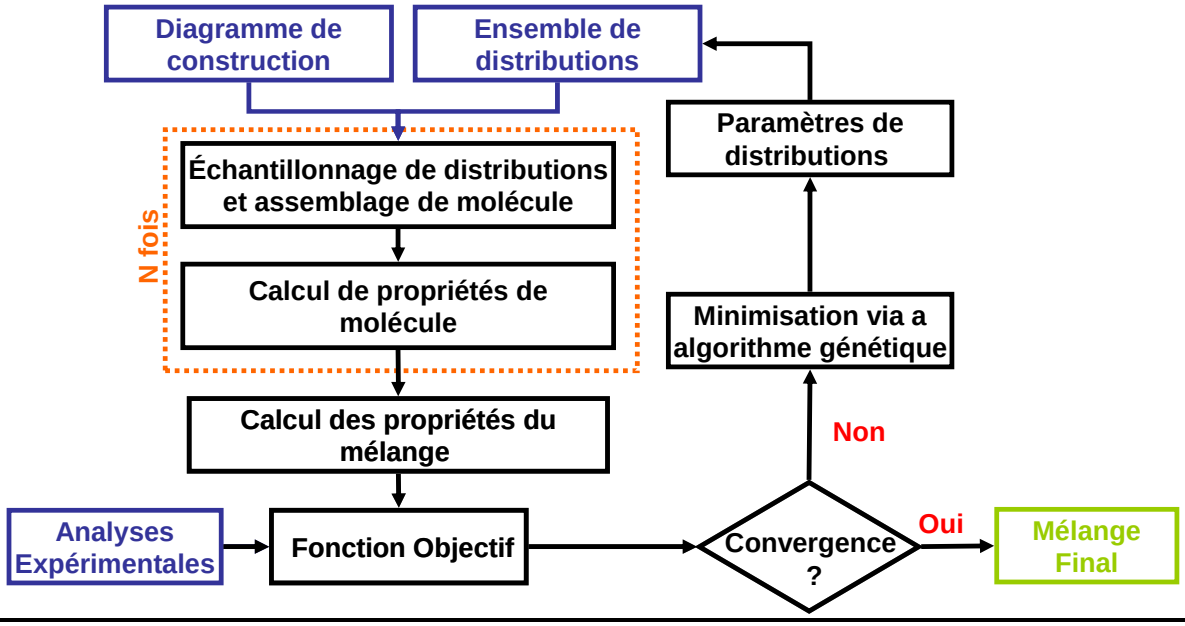


Figure III-1. Schéma général de la méthode de reconstruction stochastique.

III.1.2 Blocs structuraux et attributs moléculaires

Afin de bien comprendre le concept des blocs structuraux et attributs moléculaires, une molécule d'éthyldibenzothiophène sera utilisée comme exemple.

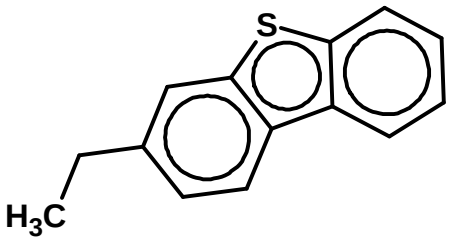


Figure III-2. Molécule d'éthyldibenzothiophène.

En regardant cette molécule, on peut imaginer qu'elle est constituée de deux cycles benzéniques, un cycle thiophénique et d'une chaîne alkyle avec deux atomes de carbone.

Les cycles et la chaîne alkyle correspondent à ce que l'on appelle des blocs structuraux. Toutefois, pour caractériser la molécule, la description des blocs structuraux n'est pas suffisante, il faut aussi les quantifier et les définir. Pour la molécule exemple, les attributs moléculaires sont le nombre de cycles benzéniques, le nombre de cycle thiophéniques, le nombre de chaînes alkyles et la longueur des chaînes alkyles.

En résumé, les blocs structuraux correspondent à des éléments constitutifs des molécules comme les cycles aromatiques, les cycles naphténiques, les fonctions soufrées ou oxygénées. Les attributs moléculaires correspondent aux caractéristiques de la molécule, comme par exemple le nombre de cycles aromatiques, la longueur des chaînes, le type de composé ou la probabilité de présence d'un soufre dans une molécule.

Le choix des attributs moléculaires utilisés dans la reconstruction dépend évidemment du type de coupe pétrolière à reconstruire. En effet, une fraction légère du pétrole, comme le gaz ou l'essence, ne contient pas le même type de molécules qu'une fraction lourde. Ainsi, les attributs moléculaires doivent être choisis à l'aide des connaissances acquises par des techniques analytiques et de la connaissance chimique de la coupe pétrolière à représenter.

Néanmoins, il est important de souligner qu'une coupe pétrolière peut être décrite par différents ensembles d'attributs moléculaires. Dans la reconstruction de coupes gazole, par exemple, Neurock **[Neurock, 1992]** utilise un attribut moléculaire basée sur l'analyse PINA (Paraffines, Iso-paraffines, Naphtènes et Aromatiques) pour déterminer le type de molécule à construire, tandis que Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]** s'appuie sur le nombre de noyaux de la molécule. Pour une coupe pétrolière donnée, il peut donc y avoir plusieurs choix possibles de la part du modélisateur.

III.1.3 Fonction de distribution de probabilité

La reconstruction stochastique s'appuie sur l'utilisation de fonctions de distribution de probabilité d'attributs moléculaires. A chaque attribut moléculaire est associée une fonction de distribution qui décrit la probabilité de trouver chaque valeur de l'attribut correspondant.

Pour choisir les fonctions de distributions, deux facteurs doivent être pris en compte : la souplesse de la distribution et le nombre de paramètres. La fonction de distribution des attributs moléculaires doit avoir la même forme que celle qui représente les données expérimentales. C'est pourquoi les fonctions de distributions flexibles, comme les histogrammes, facilitent la corrélation entre les données expérimentales et celles qui sont fournies par le modèle. Toutefois, le nombre de paramètres associé à un histogramme est égal au nombre de valeurs possibles de l'attribut moléculaire moins 1. Supposons, qu'un

attribut moléculaire présente une variation entre 0 et 20. Si l'on associait un histogramme à cet attribut moléculaire, le modèle devrait optimiser 19 paramètres pour cette seule distribution. Dans ce cas, il est donc plus judicieux d'utiliser une fonction de distribution continue telle que la distribution exponentielle, gaussienne ou gamma, car le nombre de paramètres est beaucoup plus limité, 1 pour la distribution exponentielle et 2 pour les deux autres. Parmi ces trois fonctions de distribution continues, la distribution gamma est plus flexible au niveau de la forme de la distribution. Ainsi, lorsque le choix des fonctions de distribution de probabilité des attributs moléculaires est réalisé pour une coupe, un équilibre entre la flexibilité et le nombre de paramètres doit être trouvé.

Dans la méthode d'origine, l'équipe de Klein **[Trauth, 1993 ; Trauth et al., 1994]** propose d'utiliser de fonctions de distributions continues, notamment la loi gamma, pour caractériser tous les attributs molécules. Néanmoins, Hudebine **[Hudebine, 2003]** a montré que certains attributs moléculaires, comme le nombre de benzènes ou nombre de cyclohexanes par noyau dans les gazoles, ne suivent pas une loi gamma. C'est pourquoi, Hudebine propose d'utiliser d'histogrammes lorsque le nombre de valeurs de l'attribut est faible (inferieur à 4). Bailleux **[Bailleux, 2003]** a également observé que certains attributs, comme le nombre de benzènes par noyaux dans de distillats sous vide, présentent une répartition où prédominent les petites valeurs. Dans ce cas-là, la distribution des attributs moléculaires suit plutôt une loi exponentielle.

Dans le cadre du présent travail, trois types de distributions seront ainsi employés :

- Distributions sous la forme d'un histogramme lorsque le nombre de valeurs de l'attribut est inferieur à 4. Dans ce cas-là, le nombre de paramètres est égal au nombre de valeurs possibles de l'attribut moléculaire moins 1.
- Distributions sous la forme d'une loi exponentielle lorsque le nombre de valeurs de l'attribut est supérieur à 4, mais les valeurs faibles sont prépondérantes ou si c'est souhaitable. Dans ce cas-là le nombre de paramètres est égal à 1.
- Distributions sous la forme d'une loi gamma dans tous les autres cas. Le nombre de paramètres d'une fonction gamma est égal à 2.

Finalement, une dernière remarque doit être faite par rapport à loi de probabilité continue, comme loi gamma ou la loi exponentielle. Étant donné que ces lois sont continues, elles varient entre zéro et l'infinie. Toutefois, les attributs moléculaires sont définis par des valeurs entières et par une valeur maximale. Par conséquent, il faut discrétiser et borner la partie supérieure de ce type de fonction.

La discrétisation des fonctions continues est effectuée par intégration des intervalles entre i ± 0.5 pour déterminer la probabilité de l'attribut i, à l'exception de l'attribut 0 qui est

intégré entre 0 et 0.5. En ce qui concerne la troncation, un critère a été défini. La distribution est bornée lorsque la probabilité cumulative d'une valeur d'attribut est supérieure à 0.99. La valeur de l'attribut courant correspond à la valeur maximale de la distribution. Ensuite, une normalisation est réalisée pour assurer que la somme des probabilités soit égale à 1.

III.1.4 Diagramme de construction

Une coupe pétrolière n'est pas caractérisée par une seule fonction de distribution mais par plusieurs. Un schéma d'échantillonnage des distributions doit donc être défini pour relier les différentes distributions entre elles et pour établir l'ordre dans lequel les distributions sont utilisées au cours de la création de molécules. Ce schéma est appelé diagramme de construction. Ce diagramme permet d'éviter, conjointement avec les lois de construction, la création de molécules chimiquement impossible ou improbable.

La Figure III-3 illustre un exemple de diagramme de construction pour la reconstruction stochastique des gazoles LCO **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]**.

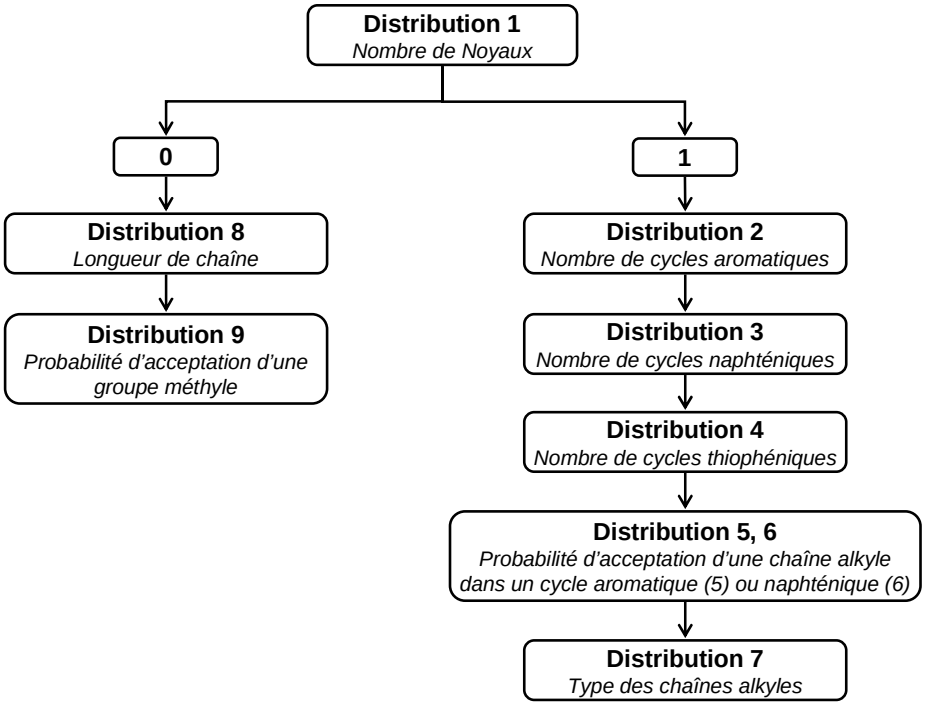


Figure III-3. Exemple d'un diagramme de construction de molécules pour la reconstruction stochastique des gazoles LCO **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]**.

Les diagrammes de construction, tout comme les attributs moléculaires, sont spécifiques aux coupes pétrolières. Cependant, plusieurs diagrammes de constructions peuvent être établis pour échantillonner un même ensemble des distributions. Ainsi, comme pour les attributs moléculaires, il peut y avoir plusieurs choix possibles de la part du modélisateur.

III.1.5 Construction d'une molécule

L'objectif de la méthode de reconstruction stochastique est de créer un mélange de molécules représentatif d'une coupe pétrolière. Une molécule est créée à partir de l'échantillonnage des fonctions de distribution d'attributs moléculaires qui caractérisent la coupe pétrolière, en suivant le diagramme et les lois de construction. Les fonctions de distribution et le diagramme de construction ont été expliqués dans les sous-chapitres précédents. Ainsi, ce chapitre est dédié à la description de l'algorithme de construction d'une molécule.

Afin de faciliter la compréhension de l'algorithme de construction d'une molécule, la description de chaque partie de l'algorithme sera accompagnée d'un exemple dans lequel la molécule d'éthyldibenzothiophène (cf. Figure III-2) sera construite. Pour cet exemple, il va être utilisé les distributions et le diagramme de construction illustré dans la Figure III-3.

La construction d'une molécule est effectuée en deux étapes :

1 - Échantillonnage des distributions : les fonctions de distribution des attributs moléculaires sont échantillonnées à l'aide d'une méthode de Monte Carlo afin d'obtenir les blocs structuraux constitutifs de la molécule.

2 - Assemblage des blocs structuraux : cette étape consiste à effectuer la connexion entre les différents blocs structuraux. Ceci s'effectue en deux pas. Le premier pas vise à créer les noyaux de la molécule si elle en possède, alors que dans le deuxième pas les chaînes alkyles sont générées et connectées aux noyaux.

Le terme « noyau » défini une structure hydrocarbonée polycyclique qui peut être constituée de cycles aromatiques, de hétérocycliques comme le thiophène et de cycles naphténiques.

Après construction de la molécule, sa structure est stockée dans un format de représentation moléculaire développée par Hudebine **[Hudebine, 2003]**. Ce format a initialement été créé pour décrire les molécules de coupes légères voire moyennes. Dans le présent modèle, cette représentation moléculaire a été étendue aux coupes lourdes. Pour plus détail, le lecteur est invité à consulter l'annexe A.

III.1.5.1 Échantillonnage des distributions par la méthode de Monte Carlo

La première étape de la construction d'une molécule consiste à déterminer les blocs structuraux à partir de l'échantillonnage des fonctions de distribution des attributs moléculaires. Cet échantillonnage est fait à l'aide d'une méthode de Monte Carlo en utilisant la procédure suivante :

- Discrétisation puis troncation et normalisation à 1, si la fonction de distribution est continue.
- Création de la distribution de probabilité cumulée à partir de la fonction de distribution.
- Tirage aléatoire d'un nombre entre 0 et 1, ce qui correspond à la probabilité d'une valeur d'attribut moléculaire.

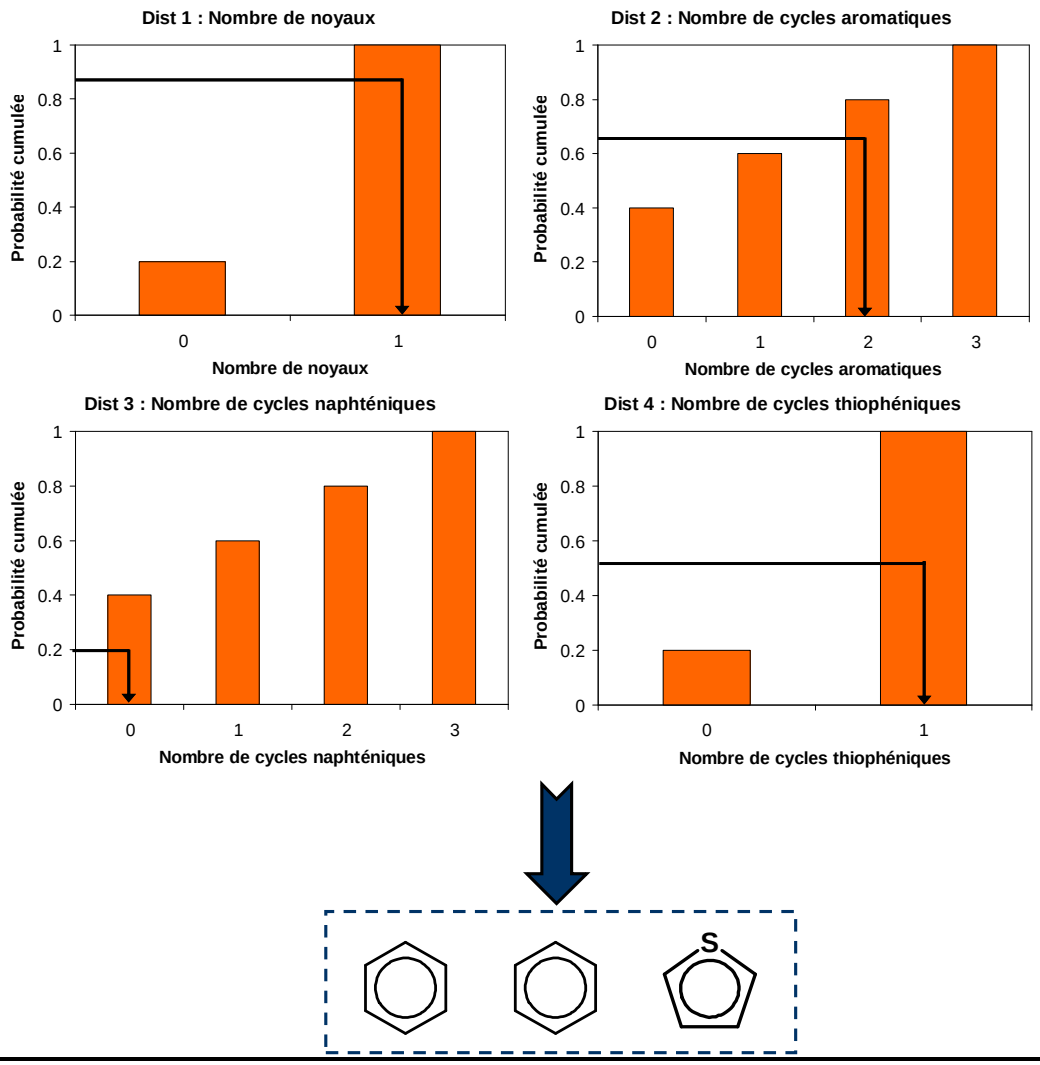


Figure III-4. Exemple de l'échantillonnage par méthode de Monte Carlo des distributions qui défini le noyau de la molécule d'éthyldibenzothiophène.

Comme expliqué dans la section III.1.4, l'ordre d'échantillonnage des distributions est défini par le diagramme de construction. Dans le cas de notre molécule exemple, l'échantillonnage par la méthode de Monte Carlo qui a conduit à sélection de ses blocs structuraux est illustré dans la Figure III-4 et dans la Figure III-7.

L'échantillonnage aléatoire de la distribution 1 a conduit à sélectionner une molécule avec un noyau. Ainsi, selon le diagramme de construction (cf. Figure III-3), il faut d'abord définir le noyau et ensuite les chaînes alkyles. Dans la Figure III-4 est présenté l'échantillonnage des distributions des attributs moléculaires qui ont défini le nombre et le type de cycles existant dans la molécule d'éthyldibenzothiophène. Ensuite, ces blocs structuraux sont liés entre eux selon des règles de connectivité. Après avoir obtenu le noyau de la molécule, il faut lui rajouter des chaînes alkyles. L'échantillonnage pour caractériser les chaînes alkyles est fait simultanément avec leur connexion aux noyaux.

III.1.5.2 Assemblage des blocs structuraux

L'assemblage consiste à connecter les blocs structuraux qui ont été obtenus par l'échantillonnage des fonctions de distribution. L'ordre d'assemblage des blocs structuraux est défini par le diagramme de construction et se fait en deux étapes. La première étape consiste en la création des noyaux de la molécule, alors que la deuxième étape correspond à la génération des chaînes alkyles et leur connexion aux noyaux.

La création des noyaux consiste à connecter les cycles entre eux, en tenant compte des lois de construction. Pour cela deux approches peuvent être utilisées : choisir une des configurations parmi toutes les combinaisons possibles, lesquelles sont regroupées dans une bibliothèque préétablie de noyaux, ou bien construire aléatoirement le noyau sur une carte hexagonale.

Dans cette thèse, la construction des noyaux se fait par la deuxième approche car elle est la plus adaptée pour la construction de molécules de coupes lourdes **[Hudebine, 2003]**. Cependant, la première approche sera également décrite à titre informatif dans le présent mémoire.

III.1.5.2.1 Création des noyaux par utilisation d'une bibliothèque préétablie de noyaux

Dans cette approche, une bibliothèque de noyaux doit être préalablement créée dans laquelle toutes les configurations chimiquement possibles des différents cycles sont stockées. Ainsi, après avoir déterminé les cycles constitutifs de la molécule, la méthode recherche dans la bibliothèque toutes les combinaisons possibles de connexion entre ces cycles. Ensuite, il suffit de faire un échantillonnage pour choisir le noyau à intégrer dans la molécule après avoir attribué une probabilité (un poids) de présence à chaque noyau. La valeur de cette probabilité peut être plus ou moins grande selon le cas afin de favoriser ou

non le noyau par rapport aux autres. La méthode de sélection du noyau de la molécule d'éthyldibenzothiophène est présentée dans la Figure III-5.

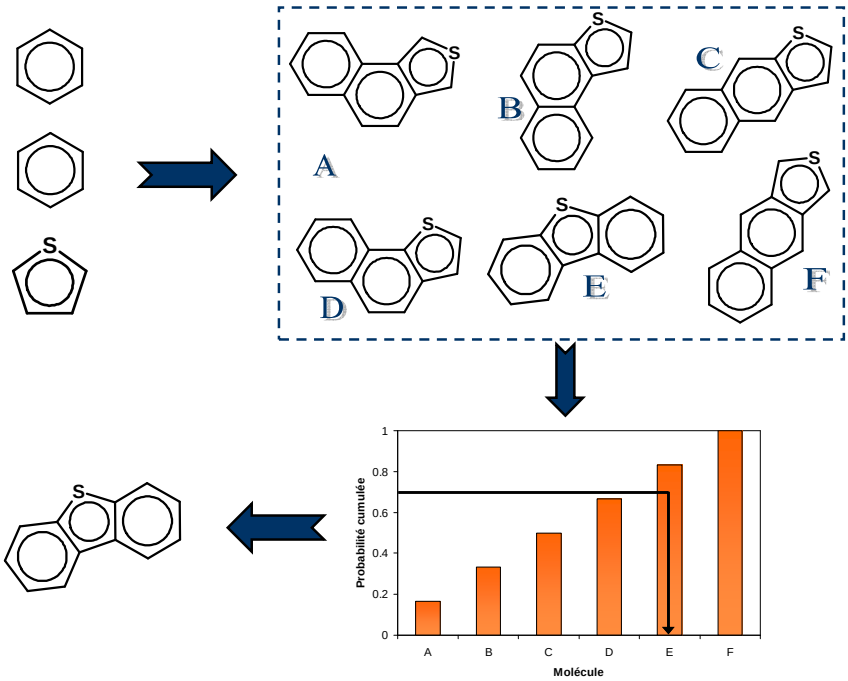


Figure III-5. Exemple de construction du noyau de la molécule d'éthyldibenzothiophène par utilisation d'une bibliothèque préétablie de noyaux.

Comme illustré dans la Figure III-4, la molécule d'éthyldibenzothiophène est constituée de 2 benzènes et 1 thiophène. A partir de cette information, la méthode recherche, dans la bibliothèque de noyaux, les différentes configurations possibles du noyau de la molécule. Le résultat de cette opération abouti à la découverte de 6 configurations d'un noyau avec 2 benzènes et 1 thiophène, comme illustré dans la Figure III-5. Il est ensuite attribué une probabilité à chaque noyau. Dans le cas de cet exemple, la même probabilité a été attribuée à toutes les configurations du noyau, comme illustré dans le graphique de la Figure III-5. Finalement, le noyau est sélectionné par échantillonnage de la distribution de probabilités en utilisant une méthode de Monte Carlo.

Cette approche présente néanmoins un inconvénient, surtout dans le cas de coupes pétrolières lourdes. En effet, le nombre de combinaisons de connexions possibles augmente exponentiellement avec le nombre de cycles du noyau. Par conséquent, la taille de la bibliothèque de noyaux devient tellement importante pour les coupes lourdes que la mise en place de cette approche devient très difficile voire impossible. Cette méthode ne est donc utilisée que pour des molécules qui contiennent au plus 4 cycles par noyau **[Hudebine, 2003]**.

III.1.5.2.2 Création des noyaux sur une carte hexagonale

Cette approche consiste à assembler un par un les blocs structuraux sur une grille en forme d'hexagones appelée carte hexagonale. Contrairement à l'autre approche, l'assemblage sur la carte hexagonale n'est pas limité au niveau du nombre de cycles à ajouter. Cependant, cette approche peut être plus susceptible à la création de molécules improbables à cause de la vaste liberté de placement des cycles. Afin de diminuer la création de ces molécules improbables, ainsi que des molécules chimiquement impossibles, des lois de construction, comme par exemple l'ordre d'assemblage ou l'interdiction de certaines positions sur la carte hexagonale, doivent être définis. La construction du noyau de la molécule d'éthyldibenzothiophène est illustrée dans la Figure III-6.

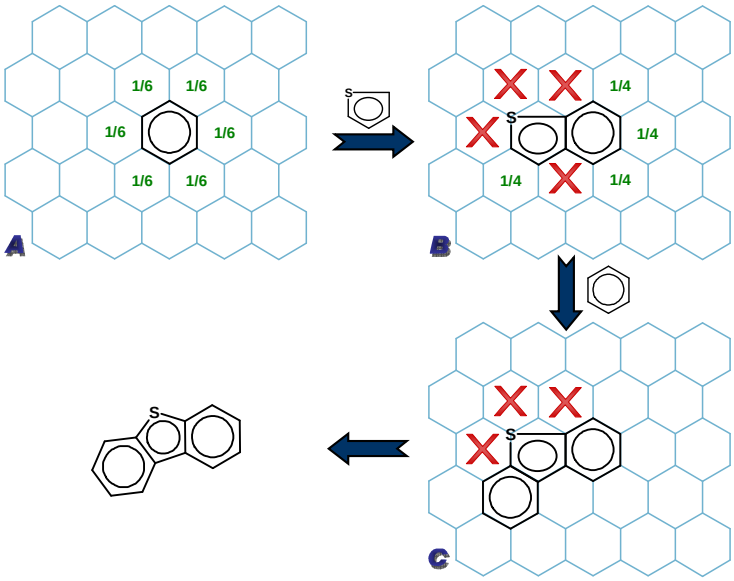


Figure III-6. Exemple de construction du noyau de la molécule d'éthyldibenzothiophène par utilisation de la carte hexagonale.

Le premier cycle est toujours placé au milieu de la carte hexagonale, telle qu'il est présenté sur la carte hexagonale A de la Figure III-6. S'il n'y a aucune contrainte chimique, toutes les positions au tour des cycles ont la même probabilité d'acceptation (carte hexagonale A). Toutefois, s'il y a des restrictions, certaines positions sont interdites ou défavorisées par rapport aux autres, en attribuant une probabilité d'acceptation inférieure, afin d'éviter la construction de molécules impossibles ou peu probables. Par exemple, lorsqu'un cycle thiophénique est placé sur la carte hexagonale, les positions autour de l'atome de soufre sont interdites car aucun cycle ne peut être connecté à cet élément, comme présenté sur la carte hexagonale B de la Figure III-6. Dès que les positions d'assemblage possibles sont connues, un tirage aléatoire est effectué pour placer le prochain cycle.

Dans le cadre de ce travail, la construction du noyau se fait selon les lois de constructions suivantes :

- La construction du noyau commence tout d'abord par la connexion des cycles aromatiques et hétérocycliques, et seulement ensuite les cycles naphténiques sont rajoutés.
- Dans le cas où la molécule contient des hétérocycles, le premier bloc placé sur la carte hexagonale sera un de ces hétérocycles. Les cycles aromatiques et les hétérocycliques restants sont ensuite ajoutés aléatoirement, sans ordre prédéfini.
- Lorsque qu'un hétérocycle est placé sur la carte hexagonale, les positions autour de l'hétéroatome sont interdites.
- Lorsque qu'un hétérocycle à 5 atomes est ajouté sur la carte hexagonale les positions autour du sommet de l'hexagone vide, c'est-a-dire le sommet qui ne contient pas des atomes, sont interdites (cf. Figure III-6).
- Les cycles aromatiques ne peuvent pas être placés sur les positions qui possèdent un nombre impair de sommets vides. (cf. Figure III-6).
- La probabilité d'occuper une position libre est proportionnelle au nombre de cycles autour de cette position. De cette façon, les molécules posséderont plutôt des noyaux condensés.

III.1.5.2.3 Création des chaînes alkyles

Une fois le noyau construit, il faut lui rajouter des chaînes alkyles. Ces chaînes peuvent être composées par une seule sous-chaîne d'hydrocarbures, appelées chaînes linéaires, ou par plusieurs sous-chaînes d'hydrocarbures, appelées chaînes ramifiées. Les chaînes peuvent également contenir des hétéroatomes dans leur structure. Ainsi, les chaînes alkyles sont caractérisées par plusieurs attributs moléculaires : le nombre de chaînes, la longueur de la chaîne, la probabilité d'acceptation d'un hétéroatome, etc. D'abord, le nombre des chaînes et leur longueur sont déterminés, ensuite les hétéroatomes sont ajoutés par remplacement des atomes de carbone.

La procédure de création et de connexion des chaînes alkyles aux noyaux est illustrée sous la forme de schéma dans la Figure III-7. Tout d'abord, les atomes susceptibles d'avoir une chaîne (les atomes marqués avec des cercles) sont balayés et pour chacun, une distribution (la distribution 5) est échantillonnée afin de décider si une chaîne alkyle sera connecté ou non à cet atome. Si c'est le cas, une deuxième distribution (distribution 7) est échantillonnée pour déterminer le type (ou longueur) de la chaîne. Une procédure analogue est utilisée pour construire les chaînes ramifiées, et additionner des hétéroatomes sur la

chaîne. Dans le dernier cas, la deuxième distribution est échantillonnée pour choisir le type d'hétéroatome à ajouter.

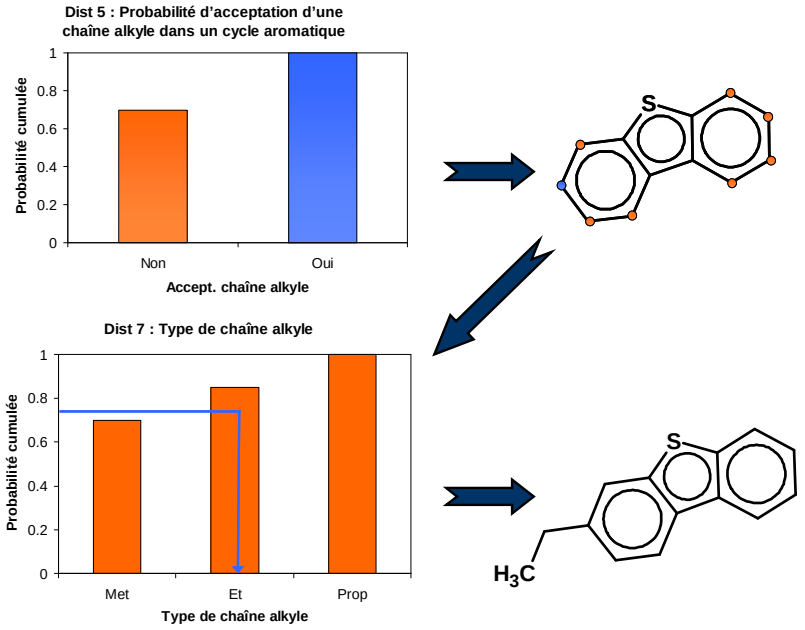


Figure III-7. Exemple de procédure de connexion des chaînes alkyles au noyau de la molécule d'éthyle dibenzothiophène.

Dans le cadre de ce travail, le branchement des chaînes et l'ajout des hétéroatomes se font selon les lois de constructions suivantes :

- Les chaînes peuvent être branchées sur les atomes de carbone périphériques qui sont connectés à 1 ou 2 atomes de carbone, comme le CH aromatique, CH_2 naphténique ou CH naphténique (substitué ou condensé).
- Les atomes CH naphténiques ont une probabilité d'acceptation de chaînes plus faible par rapport aux autres atomes parce que les analyses expérimentales montrent que la teneur en carbone quaternaire saturé est faible dans les coupes pétrolières lourdes.
- Dans le cas où la molécule possède plusieurs noyaux, les premières chaînes sont utilisées pour faire la connexion entre noyaux.
- Les noyaux sont liés, en série, les uns avec les autres, c'est-à dire, le premier noyau sera connecté au deuxième noyau qui sera ensuite lié au troisième noyau et ainsi de suite.
- L'ajout d'hétéroatomes dans une chaîne alkyle est fait par le remplacement d'un atome de carbone par des fonctions chimiques qui sont montrés dans le Tableau III-1.
- Une chaîne alkyle ne peut pas avoir deux fonctions chimiques consécutives, à l'exception des paires suivantes : – S – S –; – O – O –; – O – CO –.

Tableau III-1. Fonction chimiques autorisée dans la reconstruction stochastique

	Fonction soufrée	Fonction azotée	Fonction oxygène
CH_3	–SH	$–NH_2$	–OH ou –CHO
CH_2	–S–	–NH–	–O– ou –CO–

III.1.6 Construction d'un mélange de molécules

Pour créer un mélange de N molécules, il suffit de reproduire N fois la procédure de construction d'une molécule. La méthode attribue à chaque molécule créée une fraction molaire de 1/N. Pour cette raison, l'ensemble des molécules est habituellement désigné mélange équimolaire. Toutefois, ce terme ne correspond pas à la définition classique du mélange équimolaire puisque il n'y a rien qui empêche une molécule d'être présente plusieurs fois dans le même mélange. Pour les n-paraffines, ceci arrive d'ailleurs relativement souvent.

La taille du mélange est un facteur très important dû à la nature aléatoire de la reconstruction stochastique. En effet, le mélange est d'autant plus représentatif des distributions utilisées que le nombre de molécules est élevé **[Trauth, 1993 ; Petti et al., 1994 ; Hudebine, 2003]**. En revanche, un nombre de molécules élevé conduit aussi à l'augmentation du temps de calcul nécessaire pour construire le mélange. Ainsi, le nombre de molécules doit être choisi de façon avoir un équilibre entre la représentativité du mélange et le temps de calcul.

Dans le présent travail, une étude a été effectuée afin de déterminer la taille adéquate du mélange pour la reconstruction des coupes pétrolières lourdes. Cette étude a été effectuée avec une coupe de résidu sous vide où il a été conclu qu'un ensemble de 5000 molécules assure une bonne représentation de ces coupes. Pour plus détail sur cette étude, le lecteur est invité à consulter l'annexe C.

III.1.7 Calcul des propriétés d'une molécule et des propriétés du mélange

Les propriétés des molécules sont calculées juste après la construction de la molécule, avec pour objectif de déterminer les propriétés du mélange. Les propriétés corps pur d'une molécule peuvent être calculées soit à partir de l'inspection directe de la structure de la molécule, comme par exemple la formule chimique et la masse molaire, soit à l'aide de corrélations ou de méthodes de contribution de groupe, comme la température d'ébullition ou la densité. Le calcul des propriétés, ainsi que les méthodes utilisées, sont décrits en détail dans l'annexe B.

Les propriétés de la molécule sont aussi utilisées pour filtrer les molécules inappropriées. En d'autres termes, les propriétés sont utilisées comme critère pour éliminer des molécules qui ne peuvent pas faire partie du mélange. Par exemple, si la méthode génère une molécule dont la température d'ébullition est inférieure à la température initiale d'ébullition de la coupe pétrolière, celle-ci est éliminée. Si le nombre de molécules éliminées est trop élevé, la méthode suppose que les distributions ne sont pas représentatives de la coupe pétrolière et leurs paramètres sont modifiés.

Une fois le mélange équimolaire de molécules obtenu, ses propriétés sont calculées à partir des propriétés des molécules et de leurs fractions molaires.

Certaines propriétés du mélange sont calculées par simple bilan de matière avec les propriétés des molécules, comme par exemple les analyses élémentaire et la masse molaire moyenne, alors que d'autres ont besoin d'hypothèses simplificatrices ou de corrélations, comme la densité moyenne ou distillation. Le calcul des propriétés de mélange est décrit en détail dans l'annexe B.

III.1.8 Fonction objectif

Après avoir calculé les propriétés du mélange, celles-ci sont comparées avec les données expérimentales à l'aide d'une fonction mathématique habituellement désignée fonction objectif. Dans le présent travail, fonction objectif est la somme pondérée des écarts relatifs entre les propriétés calculées et les données expérimentales :

$$F = \frac{1}{N_P} \sum_{i=1}^{N_P} W_i \delta_i \qquad \text{Équation III-1}$$

où :

- N_P représente le nombre de propriétés existant dans la fonction objectif.
- W_i représente le poids associés à la propriété i.
- δ_i représente l'écart relatif entre les valeurs calculées et expérimentales de la propriété i, et est déterminé par l'Équation III-2.

$$\delta_i = \frac{1}{N_{M,i}} \sum_{j=1}^{N_{M,i}} \frac{\left| X_{j,i}^{exp} - X_{j,i}^{calc} \right|}{X_{j,i}^{exp}} \qquad \text{Équation III-2}$$

où :

- $X_{i,j}^{exp}$ représente la valeur expérimentale de la mesure j de la propriété i, (par exemple, les points de la courbe de distillation, ou les éléments analysés lors de l'analyse élémentaire).
- $X_{i,j}^{calc}$ représente la valeur calculée de la mesure j de la propriété i.
- $N_{M,i}$ représente le nombre de mesures de la propriété i.

III.1.9 Optimisation des distributions

III.1.9.1 Aspects préliminaires

Les fonctions de distributions utilisées initialement ne conduisent pas forcement à la meilleure représentation de la coupe pétrolière. Étant donné que ces distributions sont paramétrées, elles peuvent être modifiées. Pour ce faire, une méthode d'optimisation est mise en œuvre afin de minimiser la fonction objectif et de trouver un mélange dont les caractéristiques sont les plus proches de celles de la coupe pétrolière.

Comme vu dans les sections précédentes, la construction du mélange de molécules se fait par un processus aléatoire d'échantillonnage des distributions d'attributs moléculaires. Ainsi, deux mélanges obtenus à partir d'un ensemble de distributions à paramètres constants, ne contiendront pas les mêmes molécules et par conséquent leurs propriétés ne seront pas exactement les mêmes. Ce processus aléatoire entraîne donc un bruit sur la valeur de la fonction objectif. Le bruit peut être minimisé en augmentant le nombre de molécules dans le mélange, mais cela se fait au détriment du temps de calcul, comme montré dans l'annexe C.

Pour minimiser une fonction objectif bruitée, il est préférable que la méthode d'optimisation ne repose pas sur le calcul des dérivées pour trouver le minimum global de la fonction objectif. Parmi les méthodes classiques, il est possible d'utiliser des algorithmes de descente sans dérivées, comme par exemple la méthode du simplex **[Dantzig, 1951]** ou la méthode de Rosenbrock **[Rosenbrock, 1960 ; Nelder & Mead, 1964]**. Ces méthodes devraient être moins sensibles au bruit sur la fonction objectif. Une alternative consiste à employer des méthodes d'optimisation globale qui n'utilisent pas de dérivées. Dans le cadre de la reconstruction stochastique, l'optimisation se fait habituellement soit par une méthode de recuit simulé **[Trauth, 1993 ; Trauth et al., 1994 ; Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]**, soit par un algorithme génétique **[Verstraete et al., 2004, 2010 ; Schnongs, 2005 ; Charon-Revellin, 2006 ; Charon-Revellin et al., 2011]**.

La méthode de recuit simulé est basée sur le principe de recuit physique en métallurgie qui permet au matériau de trouver l'état de plus basse énergie grâce à un processus d'échauffement et refroidissement lent de ce matériau. La méthode est initialisée à une "température de travail" haute puis est diminuée consécutivement, en utilisant une fonction de diminution de température. À chaque "température de travail", les paramètres des fonctions de distribution sont modifiés aléatoirement selon le critère de Metropolis **[Metropolis et al., 1953]**. Si les nouveaux paramètres permettent d'obtenir un état d'énergie plus bas, c'est-à-dire, une valeur plus faible pour la fonction objectif, ces paramètres sont systématiquement acceptés. Si les nouveaux paramètres conduisent à un état d'énergie plus haute, c'est-à-dire, une valeur plus grande pour la fonction objectif, ces paramètres sont

acceptés avec une certaine probabilité qui diminue avec la "température de travail". Les valeurs des paramètres initiaux d'une "température de travail" sont celles qui ont été obtenus dans la "température de travail" précédente. La procédure d'optimisation est exécutée pendant N températures décroissantes.

Le principe de l'algorithme génétique s'appuie sur la théorie de l'évolution de Darwin : les individus les mieux adaptés à leur environnement survivent et se reproduisent. Cet algorithme utilise une population de M individus (ensemble de paramètres), lesquels sont constitués de gènes (les paramètres des distributions). À chaque génération (itération), les individus sont évalués de manière à écarter ceux qui ne sont pas adaptées (valeur haute de la fonction objectif) et à garder les plus adaptés (valeur faible de la fonction objectif). Après cette sélection, les individus survivants sont ensuite regroupées deux par deux. Les couples résultants se reproduisent afin de générer des "enfants" (nouveaux individus), de manière à compléter une population entière pour la génération (itération) suivante. Cette reproduction se fait par un croisement aléatoire des gènes des "parents", suivi d'éventuelles mutations. La procédure d'optimisation est exécutée pendant N générations.

En comparant les deux méthodes, Schnongs **[Schnongs, 2005]** a démontré que l'algorithme génétique est plus adapté à la reconstruction stochastique que le recuit simulé. Cette étude a montré que le recuit simulé permet d'arriver à une valeur de la fonction objectif plus faible lorsque les valeurs initiales des paramètres des distributions se trouvent proches du minimum global. Cependant, cette méthode introduit des oscillations importantes de la valeur de la fonction objectif, en particulier avec une "température de travail" haute. Une diminution rapide de la "température de travail" permet de contourner ce problème, mais dans ce cas la solution de départ doit être proche de l'optimum pour éviter que l'algorithme "fige" les paramètres trop rapidement lors de cette "trempe". En ce qui concerne l'algorithme génétique, l'étude a montré que cette méthode est moins sensible au point de départ de l'optimisation grâce à la taille importante de la population de départ. De plus, les oscillations de la valeur de la fonction objectif sont considérablement inferieures à celles de la méthode de recuit simulé. Pour cette raison, l'algorithme génétique sera utilisé comme méthode d'optimisation dans le présent modèle.

III.1~~0~~9.2 Description de l'algorithme génétique

Comme cela a été dit précédemment, l'algorithme génétique est basé sur la théorie de l'évolution de Darwin : les individus les mieux adaptés à leur environnement survivent et se reproduisent. Les individus sont constitués des gènes qui définissent l'adaptabilité d'un individu à l'environnement.

Dans le cas de la reconstruction stochastique, un individu correspond à l'ensemble des paramètres des distributions, alors que les gènes correspondent aux valeurs des

paramètres des distributions. L'algorithme génétique utilise donc une population d'individus qui sont constitués de différents gènes, autrement dit, l'optimisation est effectué à travers d'une population de distributions d'attributs moléculaires dont la seul différence entre elles est la valeur de leurs paramètres. La Figure III-8 illustre les principales étapes de l'algorithme génétique utilisée dans la reconstruction stochastique.

La première étape, l'initialisation, consiste à générer les individus de la population initiale. La population initiale doit comporter un nombre d'individus important avec des caractéristiques les plus diversifiés possibles de façon à ce que toute l'espace de solutions soit évaluée. Pour cela, chaque individu est obtenu par des tirages aléatoires entre la valeur maximale et minimale des paramètres des distributions. Le nombre initial d'individus est défini par le modélisateur comme une entrée du modèle et est dans notre cas typiquement de 1024 ou 2048 individus.

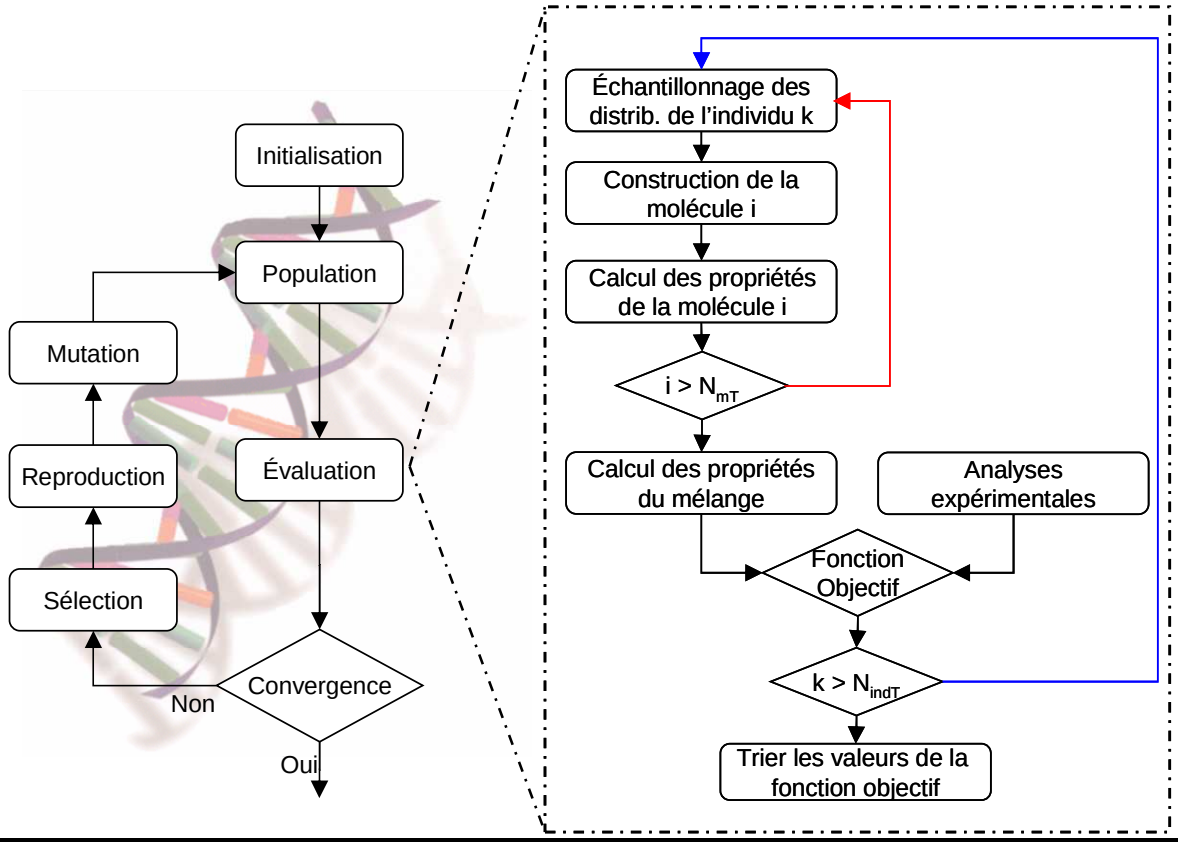


Figure III-8. Schéma de l'algorithme génétique utilisé dans la reconstruction stochastique.

Après avoir généré la population initiale, chaque individu est évalué afin de déterminer ceux qui sont les plus adaptés. L'adaptabilité d'un individu à l'environnement est quantifiée par la valeur de la fonction objectif. L'individu est bien adapté lors ce que sa valeur de la fonction objectif est petite et est très peu adapté dans le cas où la fonction objectif est élevée. L'évaluation consiste donc à juger les valeurs des paramètres de distribution de

chaque individu par l'intermédiaire de la valeur de la fonction objectif. Comme il a été vu dans la section III.1.8, la fonction objectif correspond à l'écart entre les propriétés d'un mélange de molécules et les données expérimentales. Par conséquent, sa valeur ne peut pas être obtenue directement à partir des paramètres des distributions. Ainsi, il est donc nécessaire de générer un mélange de molécules représentatif pour chaque individu de manière à estimer les propriétés du mélange et puis de les comparer avec les données expérimentales. La génération du mélange se fait à travers de la méthode de reconstruction stochastique, tel que illustré dans la Figure III-8. Comme pour la reconstruction stochastique, la taille du mélange est un paramètre très important de la mise en œuvre de l'algorithme génétique. Un nombre de molécules élevé conduit à une meilleure représentativité du mélange, mais aussi à l'augmentation du temps de calcul nécessaire pour construire le mélange. Ainsi, le nombre de molécules doit être choisi de façon à obtenir un bon équilibre entre la représentativité du mélange et le temps de calcul. L'étude de l'annexe C montre que cet équilibre est obtenu en générant de mélanges avec 5000 molécules.

Par la suite, les individus sont triés selon leur valeur de la fonction objectif afin de pouvoir sélectionner ceux qui sont les plus adaptés. L'étape de sélection consiste à écarter les individus qui ne sont pas adaptés, c'est-à dire les individus possèdent une valeur de fonction objectif élevée, et à regrouper les autres individus, dénommés de parents, pour l'étape de reproduction. La Figure III-9 illustre un exemple de l'application de l'algorithme génétique sur une population de 4 individus. Dans cet exemple, les individus 4 et 2 sont gardés pour effectuer la reproduction, tandis que les individus 3 et 4 sont écartés de la population.

Les algorithmes génétiques peuvent être classés en deux groupes. Dans les algorithmes non-élitistes, aucun individu est transféré à la génération suivante, tandis que dans les algorithmes élitistes, une fraction de la population survit une ou plusieurs générations. Notre algorithme est élitiste et la fraction de la population qui survit correspond aux parents.

La quantité de parents utilisés dans l'étape de reproduction a une influence significative sur la performance de l'algorithme. En effet, un faible pourcentage de parents par rapport à la population totale favorise une recherche plutôt locale autour des meilleurs parents, alors qu'un grand pourcentage de parents favorise une occupation plus grande de l'espace de recherche en diminuant le nombre d'enfants ce qui ralentit la vitesse d'optimisation. Afin de préserver une certaine flexibilité dans la mise en œuvre de l'algorithme, le pourcentage de parents a été introduit comme un paramètre du modèle à définir par le modélisateur. Pour nos optimisations, le pourcentage de parents par rapport à la population totale a été fixé à 50% dans la plupart des cas.

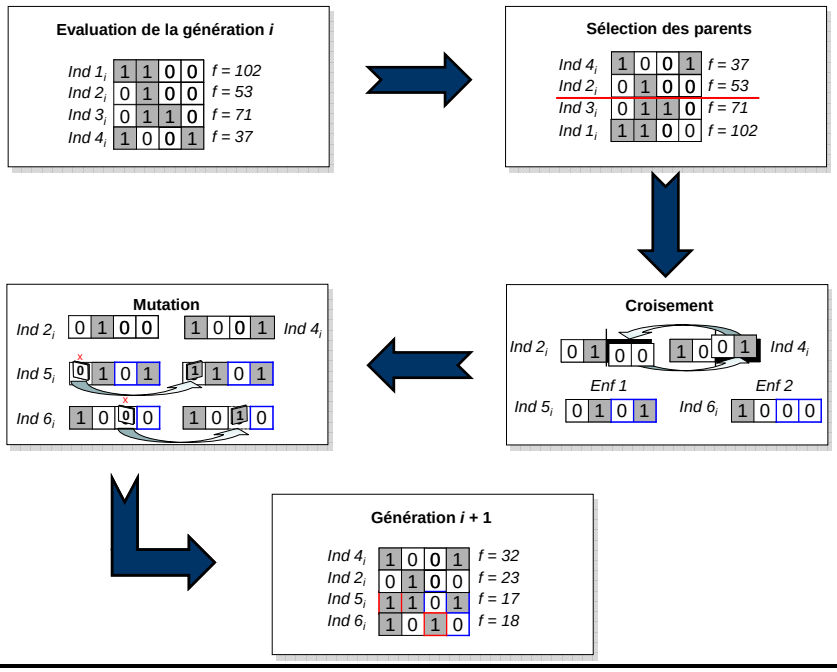


Figure III-9. Exemple des étapes de l'algorithme génétique.

Après avoir sélectionné les "parents", ils se reproduisent pour générer des nouveaux individus, les "enfants", de manière à compléter une population entière pour l'itération suivante. La reproduction consiste à regrouper en deux par deux les parents et à effectuer le croisement de leurs gènes qui sont ensuite combinés afin de créer les gènes de deux enfants. Le regroupement des parents est fait de manière aléatoire. L'exemple de la Figure III-9 illustre le croisement des gènes des individus 4 et 2 à un seul endroit pour générer leurs enfants, les individus 5 et 6.

Le croisement des gènes peut s'effectuer dans un ou plusieurs endroits. Le nombre de points de croisement a toutefois une influence sur la performance de l'algorithme. En effet, une augmentation du nombre de points de croisements augmente le nombre de combinaisons possibles du mélange de gènes et permet donc élargir l'espace de recherche des solutions. Dans le présent travail, le nombre de points de croisements a été rajouté comme un paramètre à définir à par le modélisateur et a été varié entre 1 et 3 dans nos optimisations.

Deux points importants sont à souligner ici pour l'étape de croisement de l'algorithme génétique. Premièrement, dans le cas de la reconstruction stochastique, les points de croisement ne sont pas effectués entre deux paramètres consécutifs, mais entre deux distributions consécutives. De cette manière, on évite la combinaison de paramètres de différentes distributions qui peut conduire à des valeurs aberrantes. Un deuxième point important concerne le couplage des parents, ainsi que le nombre d'enfants générés. Suite à la reproduction, le nombre d'individus doit être égal à celui de la génération précédente. De ce fait, le nombre d'enfants générés, ainsi que le nombre de couplages, dépendent du

pourcentage d'individus utilisés dans la reproduction. Dans le cas que le pourcentage de parents est inferieur à 50% de la population totale, le nombre d'enfants sera supérieur aux nombre de parents et par conséquent certains parents seront couplés plus d'une fois. À l'oppose, lorsque le nombre de parents représente plus de la moitié de la population, certains parents ne participent pas à la reproduction.

La dernière étape de l'algorithme génétique consiste à introduire un effet de mutation sur les enfants générés. La mutation permet non seulement de déplacer l'enfant mutant sur une zone différente de celle occupé par ses parents pour élargir l'espace de recherche, mais aussi pour sortir de minima locaux dans lesquels toute la population pourrait se trouver. La mutation se fait par modification d'une fraction des gènes, choisie aléatoirement, de chaque enfant. Dans l'exemple de la Figure III-9 est également illustré la mutation du premier gène de l'individu 5 et le troisième gène de l'individu 6. Dans le présent travail, la mutation s'effectue sous la forme d'inversion de bit des paramètres des distributions, selon la technique de Parker **[Parker, 2002]**. La probabilité de mutation est également un paramètre du modèle et a été fixée, après une analyse de sensibilité, à une valeur de 0.25 pour la plupart des optimisations.

Finalement, les étapes de l'algorithme génétique sont répétés jusqu'à que le critère d'arrêt soit atteint. Différents critères d'arrêt de l'algorithme génétique peuvent être choisis. Ces critères peuvent être basés sur le nombre de générations, la convergence de la population ou la manière dont la population évolue. Cependant, à cause du bruit existant sur la fonction objectif, le critère "le plus facile" à utiliser est un nombre maximal de générations.

Un dernier point important à souligner concerne le temps de calcul nécessaire pour l'optimisation des paramètres. Étant donné la structure de la méthode, à chaque itération une quantité importante de molécules est créée pour évaluer les valeurs des paramètres des distributions. En effet, pour évaluer un jeu de paramètres il faut créer un mélange de molécules de manière à estimer les propriétés du mélange afin de les comparer aux données expérimentales. De ce fait, la reconstruction stochastique est une méthode très lente.

Afin de diminuer le temps de calcul, trois paramètres supplémentaires ont été introduits. Les deux premiers paramètres sont liés à la diminution de la population au cours de l'optimisation : le nombre minimal d'individus et la vitesse de réduction du nombre d'individus. En effet, la population est réduit aux itérations 2, 4, 8, 16 puis toutes les 16 itérations avant la reproduction des parents jusqu'à atteindre le nombre minimal d'individus. En effet, en dessous d'un certain nombre d'individus, typiquement 32 ou 64 dans nos optimisations, l'espace des solutions n'est plus explorée. La vitesse de réduction d'individus correspond à un paramètre qui permet d'accélérer au ralentir la décroissance du nombre

d'individus dans la population. Dans la pratique, la population est réduite dans la proportion suivante :

$$N_{ind,i+1} = \frac{N_{ind,i}}{1+X} \qquad \text{Équation III-3}$$

où :

- $N_{ind,i+1}$ et $N_{ind,i}$ représente le nombre d'individus dans les générations i+1 et i, respectivement.
- X représente la vitesse de réduction d'individus.

Selon l'Équation III-3, il est donc clair que plus la valeur du paramètre X est grande, plus important sera le nombre d'individus éliminés et par conséquent plus vite le nombre minimal d'individus sera atteint. Il est à noter que pour X = 0, le nombre d'individus restera le même pour toutes les générations, et que pour X = 1, le nombre d'individus sera réduit de moitié aux générations prédéfinies. Cette dernière valeur est celle utilisée dans nos optimisations.

Le dernier paramètre pour réduire le temps de calcul correspond à la périodicité à laquelle la valeur de la fonction objectif des parents est évaluée. Suite à la génération des enfants, la population est à nouveau évaluée. Cependant, la population de parents a déjà été évaluée dans l'itération précédente et leurs valeurs de la fonction objectif sont donc connues. Pour évaluer la nouvelle population, il est seulement nécessaire de générer des mélanges de molécules pour les enfants afin d'évaluer la fonction objectif. Ceci conduit donc à une diminution importante du nombre d'individus à évaluer dans chaque génération et donc à une diminution conséquente du temps de calcul. En revanche, la reconstruction stochastique introduit un bruit sur la valeur de la fonction objectif à cause de l'échantillonnage Monte Carlo des distributions. Pour cette raison, il est donc judicieux de réévaluer régulièrement la fonction objectif des parents en générant différents mélanges représentatifs pour chaque individu.

III.1.10 Conclusions sur la reconstruction stochastique

Cette première partie du chapitre a été dédié à la description de la méthode stochastique de reconstruction moléculaire, appelée Reconstruction Stochastique (RS).

Cette méthode permet donc de transformer les analyses globales de la charge du procède en un ensemble de fonctions de distribution de probabilité d'attributs moléculaires. Cette transformation est effectuée à partir de l'information acquise par différentes techniques analytiques et de la connaissance intrinsèque des coupes pétrolières. Ces distributions représentent non seulement la base de la reconstruction stochastique pour générer le mélange de molécules représentatif de la coupe pétrolière, mais également une information

moléculaire qui n'était pas disponible auparavant. Pour obtenir l'ensemble de distributions et le mélange équimolaire de molécules, la méthode passe par les étapes montrées dans la Figure III-1. Il faut donc :

- Choisir les attributs moléculaires qui caractérisent les blocs structuraux constitutifs des molécules de la coupe pétrolière.
- Trouver les fonctions statistiques paramétrables, comme par exemple les histogrammes, les lois gamma ou les lois exponentielles, qui décrivent le mieux la distribution des attributs moléculaires dans la coupe pétrolière.
- Définir un diagramme de construction de molécules, qui décrit l'ordre d'échantillonnage des distributions afin d'éviter la création de molécules impossibles ou improbables.
- Construire un mélange de N molécules par répétition de la procédure suivante :
    a. Échantillonnage des fonctions de distributions par la méthode de Monte Carlo.
    b. Assemblage des blocs structuraux sur une carte hexagonale selon le diagramme de construction et les lois de construction.
- Calculer les propriétés du mélange à partir des fractions molaires des molécules (1/ N) et de leurs propriétés corps purs, qui sont calculées soit à partir de l'inspection directe de la structure de la molécule, soit à l'aide de corrélations ou de méthodes de contribution de groupe.
- Comparer les propriétés du mélange reconstruit avec celles de la coupe pétrolière à représenter par l'intermédiaire d'une fonction objectif.
- Minimiser la valeur de la fonction objectif en modifiant les paramètres des distributions des attributs moléculaires. L'optimisation est effectuée à l'aide d'un algorithme génétique.

Cependant, cette méthode a également des inconvénients. Le choix des attributs moléculaires et des outils d'échantillonnage, comme les fonctions des distributions et le diagramme de construction, est imposé par le modélisateur. De ce fait, une même coupe pétrolière peut être caractérisée par différents attributs moléculaires ce qui peut conduire à plusieurs solutions possibles. Deuxièmement, la méthode de reconstruction stochastique est basée sur un processus aléatoire qui introduit un bruit sur la fonction objectif. Le bruit peut être limité en augmentant le nombre de molécules dans le mélange, mais cela se fait au détriment du temps de calcul. Le temps de calcul représente en fait le troisième inconvénient. La reconstruction stochastique est une méthode très lente parce qu'elle nécessite de générer un nombre très important de molécules au cours de l'étape de

optimisation. Finalement, comme il sera vu dans les chapitres V et VI, les mélanges optimisés ont des propriétés qui ne sont pas toujours très proches des données expérimentales. Pour ces raisons, il semble utile d'améliorer la représentativité du mélange de molécules en appliquant la méthode de reconstruction par maximisation d'entropie de l'information.

III.2 Reconstruction par maximisation d'entropie

III.2.1 Description générale de la méthode

La méthode de reconstruction par maximisation d'entropie (RME) a pour objectif principal d'obtenir un mélange de molécules qui est représentatif d'une coupe pétrolière donnée. Contrairement à la méthode reconstruction stochastique, il ne s'agit pas de construire un mélange de molécules, mais plutôt d'ajuster les fractions molaires des molécules dans un mélange existant, jusqu'à l'obtention d'un mélange ayant les propriétés proches de celles de la coupe pétrolière.

Parce que cette méthode est basée sur l'ajustement de fractions molaires, elle peut également être utilisée comme un outil d'affinement de propriétés d'une représentation de molécules déjà existante. Dans le présent travail, cette approche sera donc utilisée afin de parachever l'ajustement des propriétés du mélange que la reconstruction stochastique n'a pas été capable de représenter avec suffisamment de précision.

L'ajustement des fractions molaires se fait par maximisation du critère entropique d'information en respectant les contraintes introduites dans le système. Ce critère qui a été développé par Shannon **[Shannon, 1948]** dans le cadre de la théorie d'information et plus tard adaptée à la reconstruction moléculaire par Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004, 2011]** peut être traduit par l'équation suivante :

$$H = -\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \ln x_i \qquad \text{Équation III-4}$$

où :

- H représente le critère entropique.
- x_i représente la fraction molaire de la molécule i.
- N représente le nombre de molécules dans la bibliothèque.

Comme il a été montré par Hudebine [2,19], la maximisation de ce critère entropique assure que :

- En l'absence d'information, aucune molécule n'est favorisée par rapport aux autres. Par conséquent, toutes les fractions molaires des molécules de la bibliothèque sont égales 1/N avec N le nombre de molécules dans la bibliothèque.
- Dès qu'il y a introduction d'information dans le système (par des analyses), les fractions molaires sont ajustées de manière à avoir une correspondance entre les propriétés du mélange de molécules et ces informations introduites.

La Figure III-10 présente un schéma avec les étapes principales de la reconstruction moléculaire par la méthode de maximisation d'entropie. La méthode se décompose en trois étapes principales :

1 - La construction d'une bibliothèque de molécules a priori.
2 - La mise en place des contraintes associées aux données analytiques.
3 - L'ajustement des fractions molaires par maximisation du critère d'entropie.

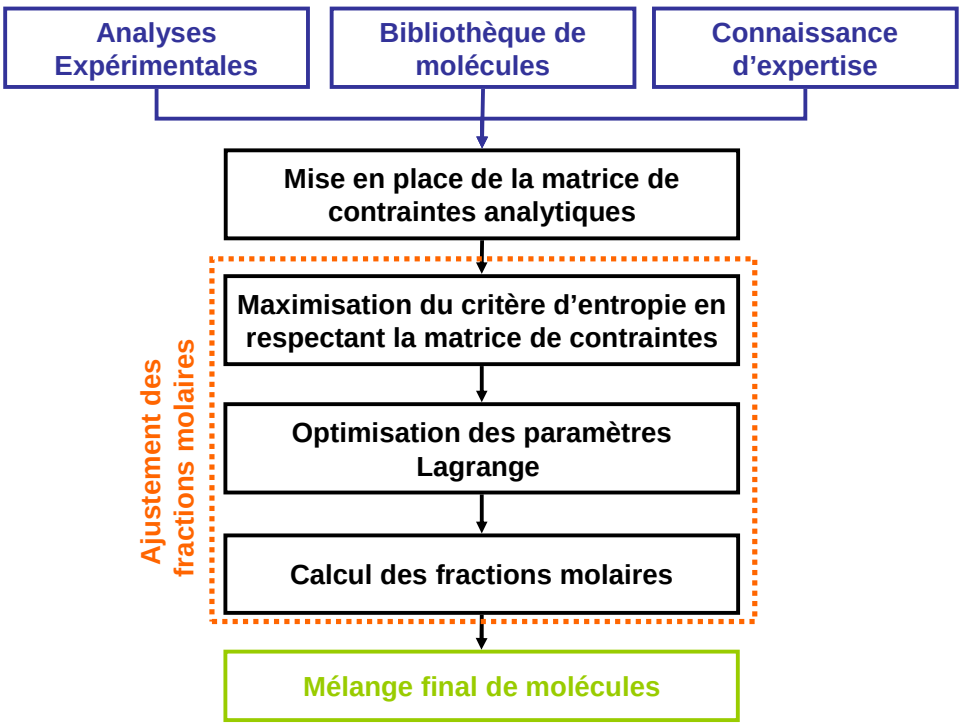


Figure III-10. Diagramme général de la reconstruction moléculaire par la méthode de maximisation d'entropie.

III.2.2 Construction de la bibliothèque de molécules

La première étape de la méthode de RME consiste à construire une bibliothèque de molécules spécifiques de la coupe pétrolière à reconstruire. Cette bibliothèque doit avoir des propriétés assez proches de celles de la coupe pétrolière. Comme vu dans le Chapitre II, la bibliothèque de molécules peut être créée à travers de trois approches : la méthode expérimentale, la méthode combinatoire et la méthode de couplage.

La méthode expérimentale consiste à reprendre les molécules qui ont été identifiés à l'aide d'une ou plusieurs techniques analytiques, telles que des analyses chromatographiques. Cette méthode est appliquée pour les coupes pétrolières très légères, comme par exemple les essences issues du procédé FCC.

La méthode combinatoire se base sur la création d'une liste exhaustive de toutes les combinaisons possibles ou autorisées des blocs structuraux pour obtenir des molécules. Cette méthode est analogue à l'approche utilisée dans la reconstruction stochastique pour construire les molécules par utilisation d'une bibliothèque préétablie de noyaux (cf. section III.1.5.2.1). La méthode est utilisée principalement pour les coupes pétrolières légères et moyennes.

Finalement, la méthode de couplage consiste à utiliser la méthode de reconstruction stochastique pour générer la bibliothèque de molécules. Cette approche est surtout utilisée pour la reconstruction de coupes lourdes. L'avantage le plus important de la méthode de couplage réside dans le fait que celle-ci fournit une bibliothèque de molécules dont les propriétés sont déjà proches de celles de la coupe pétrolière. Dans le cadre du présent travail, on utilisera la méthode de couplage et la bibliothèque de molécules correspondra donc au mélange de molécules qui est généré dans l'étape de reconstruction stochastique.

III.2.3 Mise en place des contraintes associées aux données analytiques

Les analyses expérimentales de la coupe pétrolière sont utilisées dans la méthode RME premièrement comme filtres analytiques des molécules et deuxièmement pour mettre en place les contraintes du système.

Les filtres analytiques, de manière analogue aux filtres des propriétés dans la méthode de reconstruction stochastique (cf. section III.1.7), sont appliqués pour éliminer des molécules de la bibliothèque qui ne peuvent pas faire partie du mélange. Par exemple, si selon l'analyse élémentaire, la teneur en oxygène est nulle dans la coupe pétrolière, toutes les molécules oxygénées seront éliminées. Néanmoins, les techniques analytiques ont toujours des limitations et des erreurs associées qui, dans certains cas, nécessitent d'adapter les décisions concernant l'élimination des molécules. Par exemple, selon la

spectrométrie de masse, les gazoles *Straight Run* ne sont composés que de molécules thiophéniques, alors qu'il est connu par ailleurs que cette coupe contient également d'autres molécules soufrées comme les mercaptans ou les sulfures. Ainsi, les filtres analytiques doivent être soigneusement définis à l'aide des analyses expérimentales ainsi que de la connaissance chimique de la coupe pétrolière à représenter.

Les données analytiques constituent également des contraintes sur les fractions molaires des différentes molécules de la bibliothèque. En effet, les propriétés du mélange de molécules dépendent des propriétés corps purs des molécules de la bibliothèque et de leurs fractions molaires et sont obtenues par les lois de mélange pour chaque propriété. Dans le cas d'une loi de mélange linéaire dans les fractions molaires, la propriété globale de la coupe peut être recalculée à partir du membre de droite de l'Équation III-5. Si la valeur analytique de cette propriété est disponible (membre de gauche de l'Équation III-5), la contrainte peut être écrite sous la forme suivante :

$$f_j = \sum_{i=1}^{N} f_{i,j} \cdot x_i \quad \text{avec } j \in J \qquad \text{Équation III-5}$$

où :

- f_j représente la valeur de la contrainte j.
- $f_{i,j}$ représente le coefficient de la molécule i pour la contrainte j.
- x_i représente la fraction molaire de la molécule i.
- N représente le nombre de molécules dans le mélange préétabli.
- J représente le nombre total de contraintes.

La contrainte de la masse molaire moyenne permet d'illustrer ce principe de façon simple. Dans ce cas, la contrainte peut être écrite en utilisant la valeur expérimentale de la masse molaire moyenne pour f_j, tandis que les coefficients $f_{i,j}$ correspondent à la propriété corps pur de la molécule i, c'est-à-dire à la masse molaire de chaque molécule i. Une autre manière de coder la même contrainte est de faire correspondre les coefficients $f_{i,j}$ à l'écart entre la masse molaire moyenne et la masse de la molécule i et d'utiliser la valeur 0 pour la contrainte f_j.Le système d'équations donné par Équation III-5 constitue donc les contraintes associées aux données expérimentales. Le Tableau III-2 montre l'ensemble des équations permettant d'obtenir le $f_{i,j}$ et f_j, pour toutes les analyses pétrolières actuellement acceptés dans l'algorithme de reconstruction moléculaire. Ces analyses correspondent également à celles qui sont utilisées comme filtres analytiques. Dans ce qui suit, le développement de la méthode sera illustré pour des lois de mélange linéaires, mais la méthode permet également de prendre en compte des lois de mélange non-linéaires.

Tableau III-2. Contraintes qui peuvent être utilisées dans la REM.

Analyses	$f_{i,j}$ associées	f_j associées

Masse molaire	g/mol	$f_{i,j} = M^{exp} - M_i$	$f_j = 0$
Densité	g/cm^3	$f_{i,j} = M_i \cdot (1 / d_i - 1 / d^{exp})$	$f_j = 0$
Analyse élémentaire	% masse	$f_{i,j} = M_i \cdot \%X^{exp} / 100 - nX_i \cdot M_X$	$f_j = 0$
	% atomes	$f_{i,j} = M_i \cdot \%X^{exp} / 100 - nX_i / nA_i$	$f_j = 0$
RMN ^{1}H	% atomes	$f_{i,j} = nH_{i,k} - \%H_k^{exp} / 100 \cdot nH_i$	$f_j = 0$
RMN ^{13}C	% atomes	$f_{i,j} = nC_{i,k} - \%C_k^{exp} / 100 \cdot nC_i$	$f_j = 0$
Spectrométrie de masse	% masse	si famille i = famille k, $f_{i,j} = M_i \cdot (\%F_k^{exp} / 100 - 1)$ si famille i ≠ famille k, $f_{i,j} = M_i \cdot \%F_k^{exp} / 100$	$f_j = 0$
	% volume	si famille i = famille k, $f_{i,j} = M_i / d_i \cdot (\%F_k^{exp} / 100 - 1)$ si famille i ≠ famille k, $f_{i,j} = M_i / d_i \cdot \%F_k^{exp} / 100$	$f_j = 0$
Analyse PIONA	% masse	si famille i = famille k, $f_{i,j} = M_i \cdot (\%F_k^{exp} / 100 - 1)$ si famille i ≠ famille k, $f_{i,j} = M_i \cdot \%F_k^{exp} / 100$	$f_j = 0$
	% volume	si famille i = famille k, $f_{i,j} = M_i / d_i \cdot (\%F_k^{exp} / 100 - 1)$ si famille i ≠ famille k, $f_{i,j} = M_i / d_i \cdot \%F_k^{exp} / 100$	$f_j = 0$
Analyse SARA	% masse	si famille i = famille k, $f_{i,j} = M_i \cdot (\%F_k^{exp} / 100 - 1)$ si famille i ≠ famille k, $f_{i,j} = M_i \cdot \%F_k^{exp} / 100$	$f_j = 0$
	% volume	si famille i = famille k, $f_{i,j} = M_i / d_i \cdot (\%F_k^{exp} / 100 - 1)$ si famille i ≠ famille k, $f_{i,j} = M_i / d_i \cdot \%F_k^{exp} / 100$	$f_j = 0$
Distillation	% masse	si $Tb_i < Tb_k^{exp}$, $f_{i,j} = M_i \cdot (1 - \%F_k^{exp} / 100)$ si $Tb_i > Tb_k^{exp}$, $f_{i,j} = - M_i \cdot \%F_k^{exp} / 100$	$f_j = 0$
	% volume	si $Tb_i < Tb_k^{exp}$, $f_{i,j} = M_i / d_i \cdot (1 - \%F_k^{exp} / 100)$ si $Tb_i > Tb_k^{exp}$, $f_{i,j} = - M_i / d_i \cdot \%F_k^{exp} / 100$	$f_j = 0$

Système de notations

M_i	Masse molaire de la molécule i (g/mol)
d_i	Densité de la molécule i (g/cm^3)
M_X	Masse molaire de l'élément X (X = C, H, S, N, O)
nX_i	Nombre d'atomes de l'élément X dans la molécule i (X = C, H, S, N, O).
nA_i	Nombre total d'atomes dans la molécule i.
$nH_{i,k}$	Nombre d'atomes d'hydrogène de type k dans la molécule i
nH_i	Nombre total d'atomes d'hydrogène dans la molécule i
$nC_{i,k}$	Nombre d'atomes de carbone de type k dans la molécule i
nC_i	Nombre total d'atomes de carbone dans la molécule i
Tb_i	Température d'ébullition de la molécule i
M^{exp}	Masse molaire expérimentale du mélange
d^{exp}	Densité expérimentale du mélange (g/cm^3)
$\%X^{exp}$	Fraction expérimentale de l'élément X dans le mélange (X = C, H, S, N, O)
$\%H_k^{exp}$	Fraction molaire expérimentale du type d'hydrogène k dans le mélange
$\%C_k^{exp}$	Fraction molaire expérimentale du type de carbone k dans le mélange
$\%F_k^{exp}$	Fraction (massique ou volumique) expérimentale de la famille k
Tb_k^{exp}	Température d'ébullition expérimentale de la famille k
Famille i	Type de la famille de la molécule i. Cela peut être une famille SM, PIONA ou SARA
Famille k	Type de la famille en cours d'étude. Cela peut être une famille SM, PIONA ou SARA

III.2.4 Maximisation du critère d'entropie

Lorsque la bibliothèque de molécules est définie et filtrée et les contraintes analytiques établies, il faut ajuster les fractions molaires des molécules afin de construire un mélange dont les propriétés sont très proches des données expérimentales. L'ajustement est fait par maximisation du critère de l'entropie de l'information (cf. Équation III-4), en respectant la matrice de contraintes associées aux données expérimentales. En plus des contraintes analytiques, il faut également prendre un compte une contrainte associé au bilan matière afin d'assurer que la somme des fractions molaires est égale à 1 :

$$\sum_{i=1}^{N} x_i = 1 \qquad \text{Équation III-6}$$

L'introduction des contraintes dans le critère entropique est réalisée par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Toutes les contraintes sont ainsi associées à un multiplicateur de Lagrange et sont ajoutées dans le critère d'entropie ce qui conduit à l'équation suivante :

$$H = \underbrace{-\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \ln x_i}_{\text{Entropie}} + \underbrace{\mu \cdot \left(1 - \sum_{i=1}^{N} x_i\right)}_{\text{Bilan Matière}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{J} \lambda_j \cdot \left(f_j - \sum_{i}^{N} x_i \cdot f_{i,j}\right)}_{\text{Contraintes analytiques}} \qquad \text{Équation III-7}$$

où :

- x_i représente la fraction molaire de la molécule i.
- f_j représente la valeur de la contrainte j.
- $f_{i,j}$ représente le coefficient de la molécule i pour la contrainte j.
- μ représente le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de bilan de matière.
- λ_j représente le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte j.
- J représente le nombre de contraintes d'égalités exactes.
- N représente le nombre de molécules dans la bibliothèque.

Le critère d'entropie H a un maximum, qui correspond au cas où toutes les dérivées partielles du critère d'entropie H par rapport aux fractions molaires x_i sont nulles. On obtient donc N équations normales. Après avoir sommé les N équations normales et éliminé le multiplicateur de Lagrange μ associé à la contrainte de bilan de matière, on démontre que le maximum de l'équation H est donné par :

$$x_i = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\sum_{j=1}^{J} \lambda_j \cdot f_{i,j} \right) \qquad \text{Équation III-8}$$

avec

$$Z = \sum_{i=1}^{N} \exp\left(-\sum_{j=1}^{J} \lambda_j \cdot f_{i,j} \right) \qquad \text{Équation III-9}$$

Lorsque l'Équation III-8 et l'Équation III-9 sont introduites dans l'Équation III-7 et après quelques manipulations, le critère d'entropie devient l'équation suivante :

$$H(\lambda_j) = \ln Z + \sum_{j=1}^{J} \lambda_j \cdot f_{i,j} \qquad \text{Équation III-10}$$

La maximisation du critère entropique ci-dessus fournit les valeurs optimales des paramètres λ_j qui permettent ensuite de calculer les fractions molaires de chacune des N molécules à partir de l'Équation III-8 et l'Équation III-9. La recherche de l'extremum de cette fonction non-linéaire (cf. Équation III-10) s'effectue à l'aide d'une méthode numérique classique telle que la méthode des gradients conjugués.

Un point important à noter ici concerne les conséquences de l'utilisation du critère d'entropie. En regardant l'ensemble des équations III-8, III-9 et III-10, il est vérifié que en absence d'information, c'est-à-dire si aucune contrainte est introduite dans le système, les fractions molaires de sortie seront égales à celles des molécules initiales (1/N). Par contre, lorsqu'il y a des informations introduites, la méthode modifiera les fractions molaires de façon à respecter ces informations.

Un autre point important concerne la forme exponentielle de l'expression pour calculer les fractions molaires (cf. Équation III-8). Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004, 2011]** a montré que lorsque la bibliothèque initiale de molécules possède des caractéristiques éloignées des données expérimentales, la méthode a tendance à fortement déformer la distribution des fractions molaires. Pour cela, la méthode favorise des molécules possédant des caractéristiques éloignées des caractéristiques moyennes de la coupe pétrolière à reconstruire. Ce comportement de la méthode est dû à la forme de la fonction qui détermine les fractions molaires. Par conséquent, il est conseillé de choisir une bibliothèque initiale de molécules dont les propriétés de mélange sont proches de celles de la coupe pétrolière à représenter.

Un dernier point à remarquer concerne la précision des contraintes analytiques. En effet, les contraintes analytiques sont issues d'analyses expérimentales, lesquelles sont sujettes aux erreurs de mesure. Si l'on souhaite prendre en compte ces erreurs dans le critère entropique, il faut alors ajouter des contraintes avec incertitude au terme d'entropie,

résultant dans l'équation suivante (Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004, 2011]**) :

$$H = \underbrace{-\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \ln x_i}_{\text{Entropie}} + \underbrace{\mu \cdot \left(1 - \sum_{i=1}^{N} x_i\right)}_{\text{Bilan Matière}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{J} \lambda_j \cdot \left(f_j - \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot f_{i,j}\right)}_{\text{Contraintes exactes}}$$

$$+ \underbrace{\sum_{k=1}^{K} -\frac{1}{2} \cdot \frac{\left(f_k - \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot f_{i,j}\right)^2}{\sigma_k^2}}_{\text{Constraintes avec incertitudes}} \qquad \text{Équation III-11}$$

où :

- σ_k représente l'erreur liée à la contrainte k.
- K représente le nombre de contraintes avec incertitude.

Le critère d'entropie a de nouveau un maximum, qui correspond au cas où toutes les dérivées partielles du critère d'entropie H par rapport aux fractions molaires x_i sont nulles. Après réorganisation des N équations normales, le maximum de l'équation H est donné par :

$$x_i = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\sum_{j=1}^{J} \lambda_j \cdot f_{i,j} + \sum_{k=1}^{K} \frac{f_{i,j}}{\sigma_k} \cdot \varepsilon_k\right) \qquad \text{Équation III-12}$$

avec

$$Z = \sum_{i=1}^{N} \exp\left(-\sum_{j=1}^{J} \lambda_j \cdot f_{i,j} + \sum_{k=1}^{K} \frac{f_{i,j}}{\sigma_k} \cdot \varepsilon_k\right) \qquad \text{Équation III-13}$$

$$\varepsilon_k = \frac{1}{\sigma_k}\left(f_k - \sum_{i=1}^{N} f_{i,j} \cdot x_i\right) \qquad \text{Équation III-14}$$

Lorsque les équations III-12, III-13 et III-14 sont introduites dans l'Équation III-11 et après quelques manipulations, on obtient l'équation suivante :

$$H(\lambda_j, \varepsilon_k) = \ln Z + \sum_{j=1}^{J} \lambda_j \cdot f_{i,j} + \sum_{k=1}^{K} \left(\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_k^2 - \frac{f_k}{\sigma_k} \cdot \varepsilon_k\right) \qquad \text{Équation III-15}$$

Dans ce cas, les fractions molaires sont obtenues de la même façon à celle utilisé lors du critère avec de contraintes exactes (cf. Équation III-10). En effet, la maximisation du critère d'entropie fournit les valeurs optimales des paramètres λ_j et ε_k lesquels permettent ensuite de calculer les fractions de chacune des N molécules à partir des équations III-12, III-13 et III-14.

III.2.5 Conclusions sur la reconstruction par maximisation d'entropie

La méthode de reconstruction par maximisation d'entropie permet d'obtenir un mélange de molécules représentatif d'une coupe pétrolière à partir d'une bibliothèque préétablie de molécules, en ajustant les fractions molaires de ces molécules. L'ajustement est fait par maximisation d'un critère d'entropie de l'information (cf. Équation III-4), d'où le nom de la méthode, en prenant en compte les deux hypothèses suivantes :

- En l'absence d'information (données expérimentales), les fractions molaires des molécules de la bibliothèque ne sont pas ajustées.
- Dés qu'il y a introduction d'information dans le système, la méthode ajuste les fractions molaires de façon à avoir une correspondance entre les propriétés du mélange de molécules et ces informations.

Les différentes étapes de la méthode sont donc les suivantes :

1 - Création d'une bibliothèque de molécules spécifique à la coupe pétrolière à représenter. Cette bibliothèque peut être créée soit à partir des données expérimentales (méthode expérimentale), soit par assemblage exhaustif des combinaisons autorisées des blocs structuraux (méthode combinatoire), soit par la méthode de reconstruction stochastique (méthode de couplage).

2 - Introduction des données analytiques sous la forme de filtres analytiques et de contraintes linéaires ou linéarisées. Les filtres analytiques éliminent les molécules de la bibliothèque qui ne peuvent pas faire partie du mélange, alors que les contraintes sont ajoutées au critère d'entropie de l'information.

3 - Ajustement des fractions molaires par maximisation du critère d'entropie en utilisant la méthode de multiplicateurs de Lagrange.

Finalement, il a été vu que la méthode est très sensible aux caractéristiques de la bibliothèque de molécules. Il est donc fortement conseillé que la bibliothèque préétabli de molécules possède des propriétés de mélange proches des celles de la coupe pétrolière à représenter. Néanmoins, ce problème ne se pose pas dans le cadre du présent travail parce que la bibliothèque de molécules correspond au mélange généré dans l'étape de reconstruction stochastique lequel possédé déjà des propriétés proches des données analytiques.

III.3 Conclusions du chapitre

Ce chapitre a été consacré à la description théorique de la méthode de couplage entre la reconstruction stochastique (RS) et la reconstruction par maximisation d'entropie (RME), noté couplage RS/RME.

La méthode RS permet créer un mélange équimolaire de molécules par échantillonnage aléatoire d'un ensemble de fonctions de distribution d'attributs moléculaires spécifiques à la coupe pétrolière à représenter. Ces fonctions de distributions ayant été paramétrées, elles peuvent être modifiées afin d'assurer la création de mélanges possédant des propriétés proches de celles de la coupe pétrolière. Néanmoins, cette approche introduit un bruit important sur la fonction objectif ce qui nuit l'optimisation de ces paramètres. En plus, cette méthode nécessite de créer un nombre important de molécules pour échantillonner les distributions ce qui augmente fortement le temps de calcul. Dans certains cas les propriétés du mélange de molécules ne sont pas toujours très proches des données expérimentales.

Afin d'approcher les caractéristiques du mélange à celles de la coupe pétrolière, les fractions molaires des molécules sont ajustées par la méthode RME. Cet ajustement est fait par maximisation d'un critère d'entropie de l'information, d'où le nom de la méthode. La maximisation du critère entropique conduit à la déformation de la distribution de fractions molaires du mélange. Cette déformation est faite à l'aide d'une fonction exponentielle ce qui peut conduire à une déformation importante de la répartition de fraction molaires. C'est pourquoi, cette méthode impose que la bibliothèque initiale de molécules possède des propriétés qui ne s'éloignent pas trop de celles de la coupe pétrolière à représenter. Dans le cas de la méthode de couplage RS/RME, ce problème ne se pose pas parce que la bibliothèque initiale de molécules correspond au mélange généré dans l'étape de la méthode RS.

III.4 Références

[**Bailleux, 2003**] Bailleux, G., "*Extension d'un code de reconstruction moleculaire de coupes petrolieres*," IFP Energies nouvelles, Lyon, 2003.

[**Charon-Revellin et al., 2011**] Charon-Revellin, N., Dulot, H., López-García, C., Jose, J., "*Kinetic Modeling of Vacuum Gas Oil Hydrotreatment using a Molecular Reconstruction Approach*," Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 479–490, 2011.

[**Charon-Revellin, 2006**] Charon-Revellin, N., "*Modélisation cinétique de l'hydrotraitement des distillats sous vide*," thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2006.

[**Dantzig, 1951**] Dantzig, G.B., "*Maximization of a linear function of variables subject to linear inequalities*" : Activity Analysis of Production and Allocation, T.C. Koopmans (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951, 339–347, Chap. 21.

[**Hudebine & Verstraete, 2004**] Hudebine, D., Verstraete, J.J., "*Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses*," Chemical Engineering Science, 59(22-23), 4755–4763, 2004.

[**Hudebine & Verstraete, 2011**] Hudebine, D., Verstraete, J.J., "*Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines*," Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 437–460, 2011.

[**Hudebine, 2003**] Hudebine, D., "Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières," thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2003.

[**Metropolis et al., 1953**] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E., "*Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*," The Journal of Chemical Physics, 21(6), 1087, 1953.

[**Nelder & Mead, 1964**] Nelder, J.A., Mead, R., "*A simplex method for function minimization*," The computer journal, 7, 308–313, 1964.

[**Neurock, 1992**] Neurock, M., "*A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems*," thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1992.

[**Parker, 2002**] Parker, J.R., "*Genetic algorithms for continuous problems*," Advances in Artificial Intelligence, 176–184, 2002.

[**Petti et al., 1994**] Petti, T.F., Trauth, D.M., Stark, S.M., Neurock, M., Yasar, M., Klein, M.T., "*CPU Issues in the Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization, Reaction, and Monte Carlo Modeling*," Energy & Fuels, 8(3), 570–575, 1994.

[**Rosenbrock, 1960**] Rosenbrock, H.H., "*An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function*," The Computer Journal, 3(3), 175–184, 1960.

[**Schnongs, 2005**] Schnongs, P., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières lourdes*," IFP Energies nouvelles, Lyon, 2005. (Rapport de stage)

[**Shannon, 1948**] Shannon, C.E., "*A mathematical theory of communication*," The Bell System Technical Journal, 27(1), 379–423, 623–656, 1948.

[**Trauth et al., 1994**] Trauth, D.M., Stark, S.M., Petti, T.F., Neurock, M., Klein, M.T., "*Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling*," Energy & Fuels, 8(3), 576–580, 1994.

[**Trauth, 1993**] Trauth, D.M., "*Structure of complex mixtures through characterization, reaction, and modeling*," thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1993.

[**Verstraete et al., 2004**] Verstraete, J.J., Revellin, N., Dulot, H., "*Molecular reconstruction of vacuum gasoils*" Preprints of papers - American chemical society, Division of fuel chemistry, 49(1), 20–21, 2004.

[**Verstraete et al., 2010**] Verstraete, J.J., Schnongs, P., Dulot, H., Hudebine, D., "*Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions*," Chemical Engineering Science, 65(1), 304–312, 2010.

Chapitre IV - Simulation qes réactions par cinétique stochastique

Plan qu chapitre

Dans le chapitre précédent, il a été montré que la méthode de couplage entre reconstruction stochastique et reconstruction par maximisation d'entropie génère un mélange de molécules représentatif de la charge du procédé. Ce chapitre est consacré à l'étape de simulation des réactions d'un procédé de raffinage. L'effet de réactions est simulé sur le mélange de molécules obtenu par une approche stochastique. Cette approche décrit les systèmes chimiques à l'échelle moléculaire à travers une fonction de probabilité appelée équation maîtresse chimique (*Chemical Master Equation* – CME). La CME est très difficile à résoudre, mais sa solution peut être facilement obtenue numériquement à l'aide d'une méthode de Monte Carlo, dénommée algorithme de simulation stochastique (*Stochastic Simulation Algorithm* – SSA). Pour simuler l'effet des réactions sur le mélange de molécules, un algorithme basé sur la méthode SSA a été développé.

Après une présentation du principe de l'approche stochastique et de l'équation maitresse chimique, l'algorithme de simulation de réactions sera présenté en mettant en évidence les modifications apportées par rapport à la méthode SSA originale.

IV.1 Principe qe l'approche stochastique

Une réaction chimique se produit lorsque deux ou plusieurs molécules entrent en collision de manière appropriée. L'approche stochastique d'une cinétique chimique se traduit simplement par la prise en compte du fait qu'une collision dans un système de molécules en équilibre thermique se produit d'une manière essentiellement aléatoire **[Gillespie, 1976]**.

Pour montrer le principe de l'approche stochastique, supposons un système composé de deux espèces chimiques S_1 et S_2, chacune avec X_i molécules, en équilibre thermique dans un certain volume V, où il se produit la réaction suivante :

$$R_\mu : S_1 + S_2 \rightarrow S_3 \qquad \text{Équation IV-1}$$

Supposons que les molécules sont des sphères rigides avec des masses m_i et un rayon r_i et qu'elles sont réparties de façon aléatoire et uniforme à l'intérieur du volume V (parfaitement agité), comme illustré dans l'image A de la Figure IV-1.

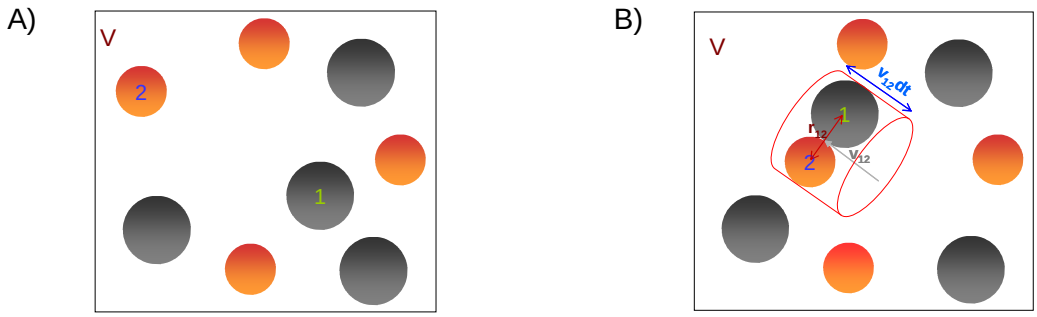


Figure IV-1. Représentation schématique de la collision de 2 molécules.

Selon la théorie élémentaire des collisions, la réaction peut avoir lieu lorsque la paire de molécules 1–2 entre en collision dans un petit volume (δV_{coll}) pendant l'intervalle temps (δt) (Image B de la Figure IV-1). La probabilité que la collision ait lieu peut être donc déterminée à partir de l'expression suivante :

$$\left\langle \frac{\delta V_{coll}}{V} \right\rangle = \frac{\pi r_{12}^2 \langle v_{12} \rangle \delta t}{V} \qquad \text{Équation IV-2}$$

où :

- δV_{coll} représente le volume de collision.
- r_{12} représente le diamètre moléculaire moyen, ce qui correspond à la distance maximale entre les centres des molécules X_1 et X_2 où les molécules se touchent encore.
- $\langle v_{12} \rangle$ représente la vitesse relative entre les molécules X_1 et X_2.

Puisque le système est en équilibre thermique, les vitesses des molécules sont distribuées selon la répartition de Maxwell-Boltzmann. Ainsi, la vitesse moyenne est déterminée par l'équation suivante :

$$\langle v_{12} \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m_{12}} \right)^{1/2} \qquad \text{Équation IV-3}$$

La probabilité de collision est donc donnée par :

$$\left\langle \frac{\delta V_{coll}}{V} \right\rangle = \frac{\pi r_{12}^2 \left(8kT/\pi m_{12}\right)^{1/2}}{V} \delta t \qquad \text{Équation IV-4}$$

où :

- k représente la constante de Boltzmann.
- T représente la température absolue.
- m_{12} représente la masse réduite : $m_1 m_2/(m_1 + m_2)$.

De plus, chaque collision n'est pas obligatoirement suivie d'une réaction chimique car l'énergie cinétique des deux molécules doit être suffisamment élevée pour franchir la barrière énergétique d'activation, u*. La probabilité c_μ pour que deux molécules X_1 et X_2 entrent en collision et réagissent pendant le temps δt est alors égale à:

$$c_\mu = \frac{\pi r_{12}^2 \left(8kT/\pi m_{12}\right)^{1/2} \exp\left(-u_\mu^*/kT\right)}{V} \qquad \text{Équation IV-5}$$

Finalement, si X_1 molécules de S_1 et X_2 molécules de S_2 sont présentes dans le volume V, il peut y avoir X_1X_2 paires distinctes de molécules, la probabilité que la collision 1-2 ait lieu dans ce volume est alors donnée par :

$$P(R_\mu) = c_\mu X_1 X_2 \delta t \qquad \text{Équation IV-6}$$

L'aspect stochastique apparaît clairement lorsque l'on regarde une réaction chimique au niveau microscopique car les collisions ne sont pas des processus déterministes, mais sont plutôt des événements discrets et aléatoires. De ce fait, il n'est pas possible de calculer le taux de collision "exact" entre les molécules, mais il est possible de déduire la probabilité de collision entre les molécules. C'est pourquoi, les systèmes réactionnels devront être caractérisés par une probabilité de collision par unité de temps au lieu d'un taux de collision.

Finalement, l'Équation IV-6 peut être étendue à tous types de réactions en remplaçant X_1X_2 par le nombre de combinaisons distinctes de molécules impliquées dans la réaction, h_μ :

$$P(R_\mu) = c_\mu h_\mu \delta t \qquad \text{Équation IV-7}$$

Le h_μ peut être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$h_\mu = \prod_j^{N_\mu} \frac{n_j!}{p_j!(n_j - p_j)!} \qquad \text{Équation IV-8}$$

où :

- j représente l'espèce réactive j de la réaction μ.
- N_μ représente le nombre total d'espèces réactives de la réaction μ.
- n_j représente le nombre de molécules de l'espèce réactive j.
- p_j représente le coefficient stœchiométrique de l'espèce j.

Dans le Tableau IV-1 sont listés des exemples de réactions avec leur nombre de combinaisons distinctes de molécules réactives.

Tableau IV-1. Liste des réactions et le nombre de combinaisons distinctes de molécules réactives, h_μ.

Réaction	h_μ
$S_1 \rightarrow$ produit	X_1
$S_1 + S_2 \rightarrow$ produits	$X_1 X_2$
$S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow$ produits	$X_1 X_2 X_3$
$2S_1 \rightarrow$ produits	$\frac{X_1(X_1-1)}{2}$
$S_1 + 2S_2 \rightarrow$ produits	$X_1 \frac{X_2(X_2-1)}{2}$
$3S_1 \rightarrow$ produits	$\frac{X_1(X_1-1)(X_1-2)}{6}$

IV.2 Équation maitresse chimique

Dans l'approche stochastique, l'évolution temporelle du système chimique est analytiquement décrit par une seule fonction de probabilité dénommé l'équation maîtresse chimique (*Chemical Master Equation* - CME) **[Gillespie, 1976, 1992]** :

$$\frac{\partial P\left(\overrightarrow{X_i},t\right)}{\partial t} = \sum_{\overrightarrow{X_j}} \left[P\left(\overrightarrow{X_j},t\right)T\left(\overrightarrow{X_j} \rightarrow \overrightarrow{X_i}\right)\right] - P\left(\overrightarrow{X_i},t\right)\sum_{\overrightarrow{X_j}} T\left(\overrightarrow{X_i} \rightarrow \overrightarrow{X_j}\right) \qquad \text{Équation IV-9}$$

La CME détermine les différents états par lesquels le système se déplace dans le temps. Chaque état a une fonction de distribution associée qui traduit la probabilité que le système soit dans cet état à l'instant t. Cette équation a été rigoureusement dérivée par Gillespie **[Gillespie, 1992]**. Dans ce chapitre, il sera présenté les grandes lignes de la formulation de la CME.

Pour mieux comprendre les concepts sous-jacents de la description probabiliste d'un système, considérons un volume V parfaitement agité contenant N espèces différentes (S_1, S_2, …, S_N) chimiquement actives ou inertes qui peuvent participer à plusieurs réactions.

L'évolution temporelle de ce système est traditionnellement obtenue par intégration d'un ensemble de N équations différentielles ordinaires qui décrivent la variation de la concentration moyenne de chaque espèce chimique en continu. Cette approche est dite déterministe car pour un ensemble donné de conditions initiales, l'état du système est déterminé à chaque instant t.

Dans l'approche stochastique, chaque espèce chimique S_i est représentée par un nombre de molécules X_i qui correspond à une variable aléatoire. L'état du système à chaque instant t est caractérisé par un vecteur de population de molécules $\vec{X_i}$ = (X_1, X_2, …, X_N) et par une probabilité $P(X_i, t)$. $P(X_i, t)$ correspond à la probabilité que le système soit dans l'état où l'espèce S_1 possède X_1 molécules, S_2 possède X_2 molécules, …, S_N possède X_N molécules dans le volume V au temps t. Cette probabilité dépend des conditions initiales du système, ainsi que de la nature des molécules présentes dans l'état i et des réactions que celles-ci peuvent subir.

Le système évolue dans le temps par transition d'un état à un autre ici représenté par j, à travers des étapes discrètes pendant un petit intervalle de temps [t, t + Δt]. Ces étapes correspondent aux réactions entre molécules. Les transitions entraînent un changement de la probabilité de l'état i et sont quantifiées par des probabilités $T[X_i \rightarrow X_j, t \rightarrow t+\Delta t]$. Ces probabilités sont fonction des molécules impliquées dans la réaction ainsi que de l'énergie des réactions (constantes cinétiques) impliquées dans la transition (cf. Équation IV-7).

Pendant un temps infinitésimal Δt, les transitions peuvent se produire par trois événements possibles : Aucune réaction n'a lieu, une seule réaction a lieu, plus d'une réaction a lieu. Afin d'établir l'équation maîtresse, Gillespie a proposé et démontré les trois théorèmes suivants :

1 - Si le système est à l'état i alors la probabilité qu'exactement une réaction R_j ait lieu dans l'intervalle de temps [t, t + Δt[est égale à $T[X_i \rightarrow X_j]\Delta t + o(\Delta t)$.
2 - La probabilité qu'aucune réaction n'ait lieu dans l'intervalle de temps [t, t + Δt[est égale à $1 - T[X_i \rightarrow X_j]\Delta t + o(\Delta t)$.
3 - La probabilité que plus d'une réaction ait lieu dans l'intervalle de temps [t, t + Δt[est o(Δt).

Comme les trois événements mentionnés ci-dessus sont mutuellement exclusifs, la fonction de probabilité qui définit l'évolution du système peut être écrite comme une somme des probabilités de chaque événement :

$$P\left(\vec{X}_i, t+\Delta t\right) = P\left(\vec{X}_i, t\right) \times \left(1 - \sum_j T\left(\vec{X}_i \rightarrow \vec{X}_j\right)\Delta t + o(\Delta t)\right) + \sum_j P\left(\vec{X}_j, t\right) T\left(\vec{X}_j \rightarrow \vec{X}_i\right)\Delta t + o(\Delta t)$$

Équation IV-10

L'équation de la CME (cf. Équation IV-9) est obtenue lors que l'on soustrait $P(X_i,t)$ de chaque coté de l'Équation IV-10, on divise tout par Δt et on prend la limite quand Δt tend vers zéro. Cela est possible car o(Δt) / Δt tend également vers zéro lorsque Δt tend vers zéro.

Si la déduction de l'équation maîtresse ne présente pas de difficultés majeures, sa solution peut présenter de sérieux défis mathématiques, à cause de sa grande complexité. En pratique, la CME n'a été résolu, à la fois analytiquement et numériquement, que dans un nombre très limité de systèmes simples **[McQuarrie, 1963, 1967 ; McQuarrie et al., 1964]**.

Cependant, l'évolution temporelle d'un système chimique ne s'obtient pas seulement à partir de la solution la CME. Certains auteurs **[Gillespie, 1976 ; McDermott et al., 1990]** ont développé des méthodes numériques qui simulent les transitions entre les différents états du système, autrement dit les réactions, décrit par la CME sans pour autant utiliser directement l'équation elle-même. La simulation des réactions s'effectue par des techniques de Monte Carlo. La méthode la plus connue, qui a été développé Gillespie, est appelée algorithme de simulation stochastique des réactions (*Stochastic Simulation Algorithm* - SSA).

IV.3 Algorithme qe simulation stochastique qes réactions

La méthode stochastique de simulation des réactions est une procédure numérique de simulation de l'évolution temporelle du système chimique prenant en compte le caractère aléatoire des réactions, sans pour autant utiliser la CME explicitement. Comme il a été vu précédemment, la CME est très difficile à résoudre à cause de sa complexité. Cette complexité est due au fait que la CME suit l'évolution des différents états du système.

Afin d'éviter cette difficulté, l'algorithme de simulation stochastique suit les transitions entre les différents états, autrement dit les réactions du système. Pour cela, il faut avoir une fonction analogue à l'Équation IV-10, mais en définissant la probabilité qu'une réaction donnée, R_μ, ait lieu dans l'intervalle de temps [t, t + Δt[. Lors du développement de la méthode SSA, Gillespie a dérivé cette fonction qu'il a appelé fonction de densité de probabilité de réaction, P(Δt, μ) :

$$P(\Delta t,\mu) = c_\mu h_\mu \exp\left(-\sum_{\mu=1}^{M} c_\mu h_\mu \Delta t\right) \qquad \text{Équation IV-11}$$

où :

- c_μ représente la constante cinétique stochastique de la réaction μ.
- h_μ représente le nombre de combinaisons distinctes de molécules réactives de la réaction μ. (cf. Équation IV-8).
- M représente le nombre total de réactions.

La simulation stochastique des réactions consiste à intégrer la fonction de densité de probabilités (cf. Équation IV-11) par une approche de Monte Carlo. L'intégration se fait par décomposition de l'Équation IV-11 en probabilités conditionnelles selon la formule de Bayes :

$$P(\Delta t,\mu) = P_1(\Delta t)\, P_2(\mu|\Delta t) \qquad \text{Équation IV-12}$$

où :

- $P_1(\Delta t)$ représente la probabilité que la prochaine réaction ait lieu dans l'intervalle de temps [t, t + Δt[quelle que soit la prochaine réaction.
- $P_2(\mu|\Delta t)$ représente la probabilité que la prochaine réaction soit la réaction R_μ sachant que la prochaine réaction aura lieu dans l'intervalle [t, t + Δt[.

La fonction de densité de probabilité de réaction P(Δt, μ) sera donc remplacée par le produit de deux probabilités plus simples. Ces probabilités ont été également exprimées par Gillespie **[Gillespie, 1976]** en fonction des vitesses de réaction :

$$P_1(\Delta t) = \sum_{\mu=1}^{M} c_\mu h_\mu \exp\left(-\sum_{\mu=1}^{M} c_\mu h_\mu \Delta t\right) \qquad \text{Équation IV-13}$$

$$P_2(\mu|\Delta t) = \frac{c_\mu h_\mu}{\sum_{\mu=1}^{M} c_\mu h_\mu} \qquad \text{Équation IV-14}$$

Pour effectuer l'intégration par une approche de Monte Carlo, le couple de variables aléatoires (Δt, μ) est déterminé à partir des équations IV-13 et IV-14 en générant 2 nombres aléatoires (RN_1 et RN_2) entre 0 et 1. Le premier nombre aléatoire permet d'estimer Δt en prenant l'inverse de la fonction de répartition de l'Équation IV-13 :

$$\Delta t = -\frac{\ln(RN_1)}{\sum_{\mu=1}^{M} c_\mu h_\mu} \qquad \text{Équation IV-15}$$

Le deuxième nombre est utilisé pour échantillonner la distribution cumulative de probabilités de réactions P_2 afin de déterminer la prochaine réaction, R_μ :

$$P_2(\mu - 1|\Delta t) < RN_2 \leq P_2(\mu|\Delta t) \qquad \text{Équation IV-16}$$

Un point important à souligner ici concerne la précision de la méthode. Comme il vient d'être décrit, la simulation de réactions se fait par une méthode de Monte Carlo. Ces méthodes sont basées sur la loi des grands nombres, où l'intégration de la distribution est de plus en plus précise lorsque le nombre d'échantillonnages augmente. Une meilleure précision de l'algorithme stochastique peut donc être obtenue, soit en augmentant le nombre de molécules initiales, soit en effectuant une moyenne d'un nombre croissant de simulations, soit en augmentant les deux simultanément.

IV.4 Description qe la méthoqe stochastique qe simulation qes réactions mises en œuvre qans qes procéqés qe raffinage.

IV.4.1 Aspects préliminaires

Dans le cadre de la thèse, les simulations des réactions des procédés de raffinage sont effectuées à partir d'un algorithme basé sur la méthode stochastique de simulation de réactions (*Stochastic Simulation Algorithm* - SSA). Dans cette section, les différentes étapes de la méthode seront décrites en mettant en évidence les modifications apportées par rapport à la méthode de Gillespie. Afin d'illustrer la méthode de façon claire et simple, la description des différentes parties de l'approche seront accompagnées d'un exemple illustratif de la simulation de réactions. Pour cela, il sera pris un système réactionnel dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau IV-2 et le Tableau IV-3.

Le mélange initial est composé d'une molécule de phénanthrène (A) et d'une molécule de tétraline (B). Comme les molécules sortant de l'étape de reconstruction moléculaire ont une fraction molaire associée, supposons que les fractions molaires de la molécule de phénanthrène et de tétraline sont de 0.8 et 0.2, respectivement. Afin de minimiser le nombre de molécules dans le système, considérons que les molécules subissent seulement des réactions d'hydrogénation de cycles aromatiques et de déshydrogénation de cycles saturés. Les constantes cinétiques sont présentées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-2. Molécules et leurs fractions molaires du système utilisé comme exemple illustratif.

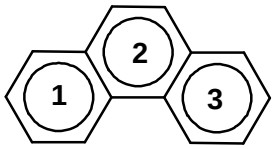
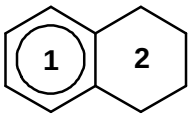
Molécules		Composition molaire initiale (%)
A		80
B		20

Tableau IV-3. Types de réactions et les constantes cinétiques (k) du système phénanthrène+tétraline.

Type de réactions	k (s^{-1})
Hydrogénation des cycles aromatiques	10
Déshydrogénation des cycles saturés	5

IV.4.2 Description générale qe la méthoqe

L'objectif de la méthode SSA est de simuler l'évolution temporelle d'une population de molécules décrite par une fonction de densité de probabilité de réactions (cf. Équation IV-11). Dans cette thèse, un algorithme basé sur la méthode SSA a été développé pour simuler les réactions des procédés de raffinage. La Figure IV-2 résume les principales étapes de l'algorithme de simulation de réactions.

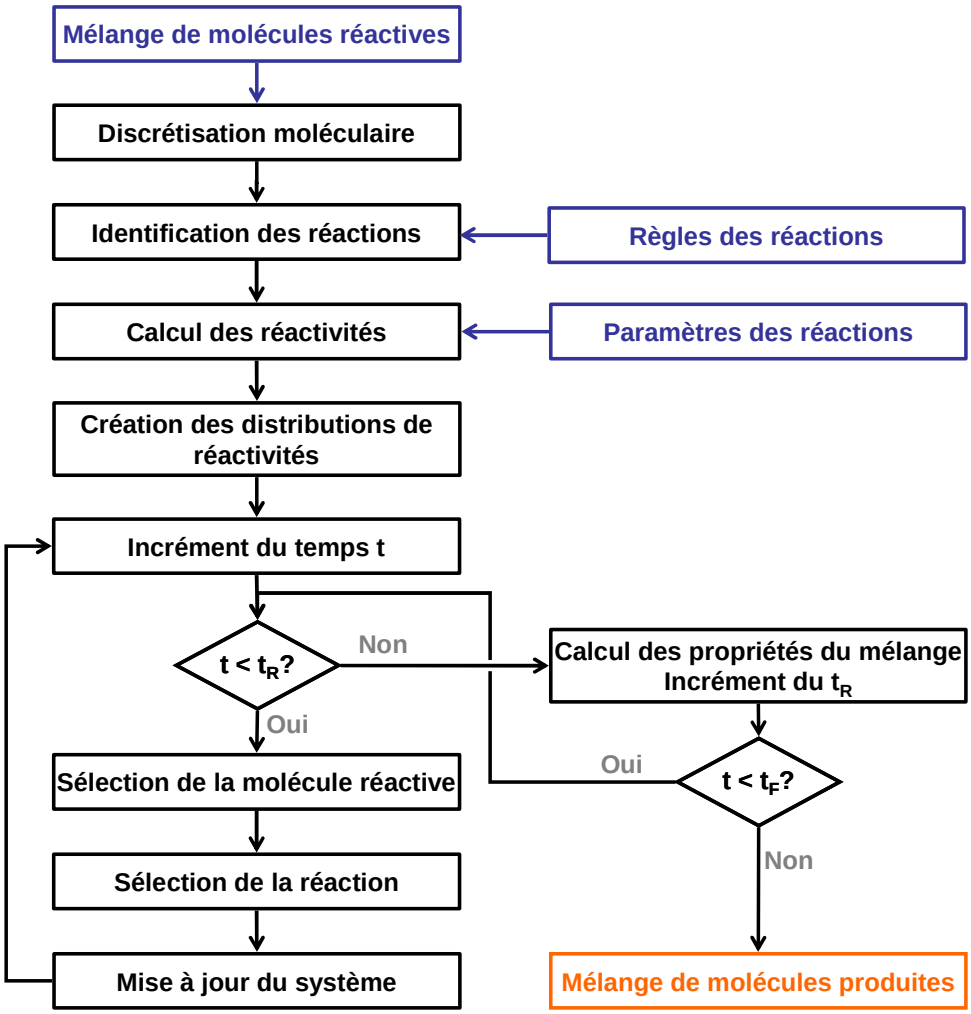


Figure IV-2. Représentation simplifiée de l'algorithme stochastique de simulations de réactions.

La première étape de l'algorithme consiste à "discrétiser" le mélange de molécules qui a été généré dans l'étape de reconstruction moléculaire. En effet, après la reconstruction par couplage, la coupe pétrolière est représentée par un ensemble de molécules et leur fraction molaire. Or, la simulation stochastique utilise des étapes discrètes de réaction sur des molécules discrètes. La "discrétisation moléculaire" consiste donc à effectuer la réplication des molécules selon leurs fractions molaires de façon d'avoir un mélange discret de molécules à l'entrée de la boucle de simulation de réactions.

La méthode identifie ensuite toutes les réactions possibles à partir de la structure des molécules et des règles de réactions. Ces règles définissent sous quelles conditions une réaction peut se produire. Après avoir identifiées les réactions, leurs probabilités de réaction, autrement dit leurs réactivités, sont déterminées puis sont organisées sous la forme de N + 1 distributions de réactivités, où N correspond au nombre de molécules du mélange **[Shahrouzi et al., 2008 ; Shahrouzi, 2010]**. Les N distributions correspondent aux distributions de réactivités de chaque molécule, tandis que la dernière distribution décrit la répartition de réactivités des molécules.

Ensuite, trois nombres aléatoires sont générés entre 0 et 1. Le premier nombre aléatoire est utilisé pour déterminer l'intervalle de temps (Δt) au terme du lequel se produit la prochaine réaction. Cet intervalle de temps est ensuite ajouté au temps de simulation ($t + \Delta t$). Le deuxième nombre est employé pour échantillonner la distribution cumulative de réactivités des molécules afin de sélectionner la prochaine molécule réactive. Finalement le troisième nombre est utilisé pour échantillonner la distribution cumulative de réactivités de la molécule réactive afin de choisir la prochaine réaction à exécuter sur la molécule sélectionnée.

Lorsque la molécule réactive et la prochaine réaction sont identifiées, le système est mis à jour. Pour ce faire, la molécule réactive est retirée du mélange et la réaction est exécutée en transformant la molécule réactive en une ou deux molécules produites. Les molécules produites sont ensuite rajoutées au mélange, après avoir identifié leurs réactions possibles et avoir généré leurs distributions de réactivités. La procédure décrite ci-dessus est répétée jusqu'à ce que le temps de simulation atteigne le temps final (t_F).

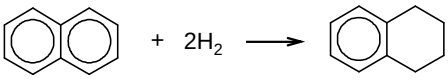
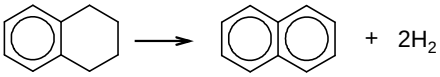
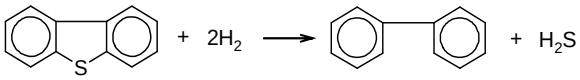
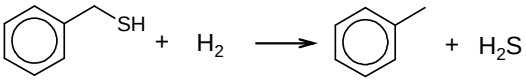
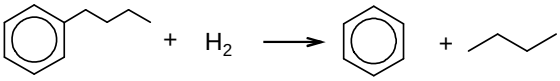
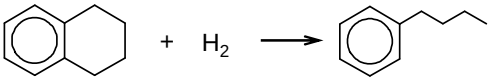
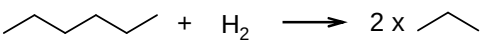
Afin de suivre l'évolution des propriétés du mélange au cours de la simulation, il a été décidé de rajouter une étape supplémentaire à l'algorithme. Dans cette étape, il s'agit de calculer les propriétés du mélange à des intervalles des temps prédéfinis, appelés temps d'enregistrement (t_R). Ainsi, lorsque le temps d'enregistrement est atteint, la simulation est interrompue pour calculer les propriétés du mélange et stocker ces informations dans différents fichiers de sortie.

Comme la méthode SSA est basée sur des méthodes de Monte Carlo, les simulations des réactions sont répétées plusieurs fois et leurs résultats sont moyennés afin d'assurer une représentation précise de la cinétique des procédés de raffinage. Le nombre de répétitions nécessaires varie en fonction du système en particulier du nombre initial de molécules, à simuler.

IV.4.3 Types qes réactions

Au cours de cette thèse, sept types de réaction, listés dans le Tableau IV-4, ont été implémentés au modèle pour les simulations. Le premier type correspond aux réactions d'hydrogénation des cycles aromatiques. Ces réactions consistent à saturer les liaisons carbone-carbone des cycles. L'hydrogénation se fait en plusieurs étapes, liaison par liaison, ce qui conduit à des différents intermédiaires cycliques partiellement hydrogénés. Cependant, la proportion de structures cycliques insaturées dans la plupart de produits pétroliers est très faible. C'est pourquoi, il a été décidé d'effectuer cette réaction comme une hydrogénation totale du cycle au lieu de la faire liaison par liaison. La déshydrogénation de cycles saturés est la réaction inverse de l'hydrogénation de cycles aromatiques. Dans ce cas, la réaction s'effectue également cycle par cycle.

Tableau IV-4. Types de réactions rajoutés au modèle et leurs règles de réaction

Type de réactions	**Réglés de réaction**
Hydrogénation d'un cycle aromatique 	Hydrogénation d'un cycle aromatique en un cycle saturé (cycle par cycle).
Déshydrogénation d'un cycle saturé 	Déshydrogénation d'un cycle saturé en un cycle aromatique (cycle par cycle).
Hydrodésulfuration de structures hétérocycliques 	Extraction de l'atome de soufre d'un cycle thiophène sous forme de H_2S.
Hydrodésulfuration de structures linéaires 	Extraction de l'atome de soufre d'une chaîne aliphatique sous forme de H_2S.
Désalkylation de cycles 	Déconnection d'une chaîne alkyle par craquage de la liaison carbone-carbone près du cycle (la longueur de la chaîne doit être supérieure à 2).
Ouverture de cycles 	Ouverture d'un cycle saturé par craquage d'une liaison carbone-carbone près d'un cycle voisin (le cycle saturé doit être complètement désalkylé).
Craquage de paraffines 	Craquage d'une liaison carbone-carbone située sur une paraffine (aucun des carbones de la liaison ne peut être un atome terminal.

Les réactions d'Hydrodésulfuration (HDS) sont celles qui permettent l'élimination des atomes de soufre des coupes pétrolières sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S). Comme il a été montré dans la section I.1.3.2.1, les atomes de soufre peuvent se trouver soit sous la forme d'une structure hétérocyclique, comme le thiophène, soit dans une structure linéaire, comme les mercaptans et les sulfures. C'est pourquoi, deux types de réactions d'HDS ont été rajoutés.

Les structures hétérocycliques peuvent être désulfurées soit par voie directe, soit par voie indirecte. La voie directe consiste à éliminer directement l'atome de soufre du cycle par hydrogénolyse, tandis que la voie indirecte se fait par hydrogénation des cycles aromatiques autour de l'hétérocycle avant l'extraction du soufre par hydrogénolyse **[Girgis & Gates, 1991 ; Whitehurst et al., 1998]**. La différence entre les deux voies est s'il y a donc l'hydrogénation ou non de cycles voisins. Comme l'hydrogénation de cycles aromatiques appartient déjà à la liste de réactions ajoutées, il suffit d'ajouter l'HDS des hétérocycles par hydrogénolyse.

L'HDS des structures linéaires se fait par craquage de la liaison entre l'atome de soufre et ses voisins. Dans le cas où le soufre se trouve sous forme de mercaptan (-SH), celui-ci est transformé en H_2S. Par contre, lorsque le soufre se trouve à l'intérieur de la chaîne sous forme de sulfure (-S-) ou disulfure (-S-S-), l'atome est transformé en mercaptan qui pourra ensuite être extrait dans une deuxième réaction de HDS.

Le cinquième type de réaction correspond à la désalkylation de cycles. Cette réaction consiste à débrancher une chaîne alkyle qui est connecté à un cycle, à la fois aromatique et saturé. La déconnection se fait par craquage de la liaison carbone – carbone la plus proche du cycle. Afin de minimiser la formation de méthane, il a été décidé d'effectuer la réaction sur les chaînes qui ont plus de deux atomes, incluant celui commun à la chaîne et au cycle.

L'ouverture de cycles est la réaction qui permet de transformer un cycle saturé en une chaîne aliphatique par craquage d'une liaison carbone – carbone. Le craquage peut s'effectuer sur toutes les liaisons simples du cycle, quel que soit le type de carbone (primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire). Cependant, lorsqu'on considère toutes les réactions, le nombre de voies réactionnelles devient tellement grand que cette réaction est très difficile à gérer. Cette situation devient particulièrement compliquée pour le cas des molécules réactives très grandes, comme celles des coupes pétrolières lourdes. Afin de simplifier la gestion de l'ouverture de cycles, il a été décidé de limiter dans un premier temps les différentes possibilités. La réaction d'ouverture de cycle s'effectue seulement selon les règles suivantes :

- Le cycle doit être entièrement désalkylé.
- Le craquage s'effectue seulement sur les liaisons entre un atome condensé et un atome non-condensé. Par exemple, sur la molécule de la Figure IV-3, la réaction peut se produire sur les liaisons 1 – 2 et 3 – 4.

– Le nombre d'atomes condensés et non-condensés du cycle, ainsi que le nombre de cycles voisins doivent être en accordance avec un des 4 cas montré sur le Tableau IV-5. Cela permet d'éviter la formation des deux noyaux à partir de l'ouverture de cycles.

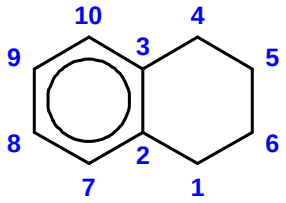


Figure IV-3. Exemple d'une molécule qui peut subir une ouverture de cycle.

Tableau IV-5. Les conditions possibles pour l'ouverture de cycle selon le nombre d'atomes condensés, d'atomes non-condensés et de cycles voisins.

Atomes condensés	Atomes non-condensés	Cycles voisins
2	4	1
3	3	2
4	2	3
5	1	4

Le dernier type de réactions est le craquage de paraffines. Cette réaction peut s'effectuer sur toutes les liaisons carbone – carbone, à l'exception du cas où un des atomes de carbone est un atome terminal de la chaîne. Comme pour la désalkylation des cycles, cette règle permet de minimiser la formation de méthane. Le craquage de chaînes alkyles n'a pour l'instant pas été pris en compte.

Les réactions décrites ci-dessus représentent les principaux mécanismes réactionnels de la plupart des procédés de raffinage traitant les charges lourdes, comme le craquage catalytique, hydrocraquage, hydrotraitement ou hydroconversion. Une description de la cinétique des procédés de raffinage peut donc être obtenue à partir de ces réactions. Évidemment, la description de la cinétique ne sera pas complète parce que des autres réactions non encore prises en compte ont lieu dans les procédés de raffinage, telles que l'isomérisation, le craquage de chaînes alkyles, l'hydrodésazotation, l'hydrodésoxygénation, l'hydrodémétallation, etc. Cependant, les réactions du Tableau IV-4 devraient être suffisamment nombreuses et prépondérantes dans ces procédés pour que le modèle soit capable de prédire les tendances principales des performances des procédés.

IV.4.4 Discrétisation moléculaire

Après l'exécution de la méthode de reconstruction moléculaire, on obtient un mélange de molécules dont chacune a une fraction molaire associée. De ce fait, chaque molécule ne doit pas être vue comme une simple molécule, mais plutôt comme une espèce chimique qui représente un nombre de molécules équivalent à sa fraction molaire. Par exemple, le mélange initial du système illustratif possède une molécule A avec une fraction molaire de 0.8 et une molécule B avec une fraction molaire de 0.2 ce qui est tout à fait équivalent à un mélange qui contient 8 molécules de A et 2 molécules de B.

Néanmoins, la méthode SSA simule l'évolution temporelle du système en transformant molécule par molécule au cours du temps. Il est donc nécessaire de convertir le mélange de molécules généré par l'étape de reconstruction moléculaire en une population de molécules. Cette conversion est effectuée à travers une procédure développée au cours de cette thèse qui a été nommée de "Discrétisation moléculaire". Celle-ci consiste à effectuer une réplication des molécules dont la fréquence de répétition est directement proportionnelle aux fractions molaires. La fréquence de répétition (f.r.) est calculée par arrondi à la valeur entière plus proche du produit de la fraction molaire de la molécule avec un facteur de réplication :

$$\text{f.r.} = \text{ARRONDI}(x_i . K) \qquad \text{Équation IV-17}$$

où :

- K représente le facteur de réplication.
- x_i représente la fraction molaire de la molécule i

Le facteur de réplication K permet non seulement d'imposer le nombre maximum de molécules dans le mélange discrétisé (la population de molécules), mais également de définir la plus petite valeur de fraction molaire accepté dans ce mélange. En effet, un des avantages de l'étape de discrétisation moléculaire réside dans l'élimination de molécules ayant de très faibles fractions molaires. Par exemple, si la valeur du facteur de réplication K est fixée à 10, toutes les molécules qui ont une fraction molaire inferieure à 0.05 (1/10 – 0.05), à cause de l'arrondi) sont éliminées du mélange de molécules. Pour cette raison, la valeur du K ne doit pas être trop faible sinon la procédure de discrétisation moléculaire aura tendance à éliminer un trop grand nombre de molécules ce qui peut conduire à une dégradation de la représentativité du mélange. Pour minimiser l'écart entre les propriétés du mélange non-équimolaire et du mélange discrétisé, la valeur du facteur de réplication K doit être grande de manière à répliquer un nombre important de molécules. En contrepartie, l'effort informatique nécessaire à l'exécution des simulations des réactions, à la fois en termes de mémoire CPU et du temps de calcul, augmente proportionnellement avec le

nombre de molécules. Le choix de la valeur du facteur de réplication K est donc choisi de façon à trouver un bon compromis entre la représentativité du mélange et l'effort informatique nécessaire à la simulation des réactions.

Dans cette thèse, la valeur du facteur de réplication K est choisie de façon à assurer un l'écart entre les propriétés du mélange non-équimolaire (à l'issue de la reconstruction) et de la population de molécules (mélange discrétisé) inferieur à 10%.

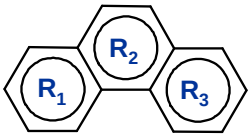
Pour illustrer la "discrétisation moléculaire", supposons que la valeur du facteur de réplication K de l'exemple illustratif de ce chapitre a été fixée à 10. Dans ce cas, la molécule de phénanthrène sera répliquée 8 fois (ARRONDI(10 x 0.80) = 8), tandis que la molécule de tétraline est répétée 2 fois (ARRONDI(10 x 0.20) = 2). Comme la proportion des deux molécules est identique avant et après discrétisation, les propriétés de la population de molécules sont identiques à celles du mélange non-équimolaire.

IV.4.5 Iqentification qes réactions

Après la discrétisation moléculaire du mélange, toutes les réactions possibles sont identifiées. L'identification de réactions se fait par balayage de structure de chaque molécule de façon à localiser les centres réactifs. Selon le type de réaction, le centre réactif peut être un cycle, une liaison ou simplement un atome.

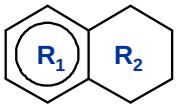
Dans le système utilisé comme exemple illustratif de ce chapitre, il a été décidé que les molécules peuvent subir soit une hydrogénation, soit une déshydrogénation (cf. Tableau IV-3). Selon les règles des réactions (cf. Tableau IV-4), les centres réactifs des réactions d'hydrogénation sont les cycles aromatiques, tandis que les réactions de déshydrogénation ont lieu sur des cycles saturés (cyclohexanes). Pour identifier les réactions, les structures des molécules sont donc balayées en cherchant les cycles aromatiques et les cycles saturés. Comme la molécule de phénanthrène est constituée de trois cycles aromatiques, elle peut subir trois hydrogénations, tandis que pour la molécule de tétraline contenant un cycle aromatique et un cycle saturé, une réaction d'hydrogénation et une réaction de déshydrogénation seront identifiées, comme illustré dans la Figure IV-4.

Molécule A



Réactions identifiées	
R_1	Hydrogénation du cycle 1
R_2	Hydrogénation du cycle 2
R_3	Hydrogénation du cycle 3

Molécule B



Réactions identifiées	
R_1	Hydrogénation du cycle 1
R_2	Déshydrogénation du cycle 2

Figure IV-4. Les réactions possibles des molécules A et B.

IV.4.6 Calcul qes réactivités

Une fois que les réactions sont identifiées, il est nécessaire de calculer leurs réactivités. La réactivité est une mesure de la probabilité qu'une réaction se produise. La réactivité peut donc être calculée à partir de l'Équation IV-7 qui dépend du nombre de molécules réactives (X_i) existant dans le système, ainsi que de la constante cinétique stochastique (c_j).

Comme il a été vu dans la section IV.1, la constante cinétique stochastique correspond à la probabilité que les molécules réactives réagissent. Si le concept est simple à comprendre, la détermination de la valeur de la constante peut présenter un défi très difficile voire impossible, surtout dans le cas de systèmes complexes comme pour le procédé de raffinage. Néanmoins, Gillespie a formulé une relation entre la constante cinétique stochastique et la constante cinétique traditionnelle : **[Gillespie, 1976]**

$$c_j = \frac{k_j}{(N_A V)^{o_j - 1}} \qquad \text{Équation IV-18}$$

où :

- k_j représente la constante cinétique déterministe de la réaction j.
- N_A représente le nombre d'Avogadro.
- V représente le volume du système.
- o_j représente l'ordre total de la réaction.

Les réactions des procédés traitées au cours de la présente thèse sont du type bimoléculaire, trimoléculaire ou tetramoléculaire due à la participation de l'hydrogène. Néanmoins, l'hydrogène se trouve couramment en excès et par conséquent sa concentration est presque constante. De ce fait, toutes les réactions seront considérées comme monomoléculaires de premier ordre. Ainsi, la probabilité d'une réaction ($P(R_j)$) est donc égale à la valeur de la constante cinétique (k_j) :

$$P(R_j) = k_j \qquad \text{Équation IV-19}$$

Dans l'exemple illustratif, les valeurs des probabilités de réactions des molécules A et B calculés à partir de l'Équation IV-19 sont montrées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6. Probabilités des réactions des molécules A et B de l'exemple illustratif de ce chapitre.

Molécule A		**Molécule B**	
Index de la réaction	Réactivité	Index de la réaction	Réactivité
R_1	10	R_1	10
R_2	10	R_2	5
R_3	10		

Un dernier point à souligner concerne le calcul de la constante cinétique. Ce paramètre doit être estimé de manière à tenir en compte non seulement des effets intrinsèques de la réaction, comme la structure de la molécule ou la position du centre réactif, mais également les effets extrinsèques, comme la présence de catalyseur, l'interaction entre molécules ou encore l'interaction des molécules avec le milieu réactionnel. Les effets extrinsèques peuvent représenter une entrave à l'utilisation des méthodes stochastiques car ces méthodes ne sont pas adaptées aux effets extrinsèques. La solution usuelle pour surmonter cette difficulté consiste à introduire ces effets dans l'expression de la constante cinétique à travers de paramètres ajustables, comme les constantes d'adsorption **[Neurock, 1992]**.

IV.4.7 Détermination qes qistributions qe réactivités

Lorsque les réactivités ont été calculées, les réactions sont regroupées sous la forme de distribution de réactivités. Dans le présent travail, il a été décidé d'utiliser (N + 1) distributions, où N représente le nombre de molécules du mélange, au lieu d'une seule distribution de réactivités comme utilisé dans la méthode SSA de Gillespie. Les N premières distributions décrivent les réactivités des réactions de chacune des N molécules. Les histogrammes A et B de la Figure IV-5 représentent **la distribution des réactivités individuelles** pour une molécule de phénanthrène et pour une molécule de tétraline, respectivement. La dernière distribution décrit la répartition de réactivités de toutes molécules du système, autrement dit la probabilité de réaction de chaque molécule. Cette probabilité correspond en fait à la somme de réactivités des réactions de chaque molécule. L'histogramme C de la Figure IV-5 représente **la distribution de la réactivité totale du système** utilisé dans exemple illustratif de ce chapitre. Les colonnes en bleu correspondent à la somme de probabilités de l'histogramme A (30.0) et les colonnes en vert à la somme de probabilités de l'histogramme B (15.0).

Ces N +1 distributions simplifient la gestion des réactivités du système par rapport à celle utilisée dans la méthode SSA, où une seule distribution est utilisée au cours de toute la simulation. En outre, les (N + 1) distributions permettent non seulement de connaître la

réactivité de tout le système, mais également de distinguer la réactivité de chaque molécule au cours de la simulation.

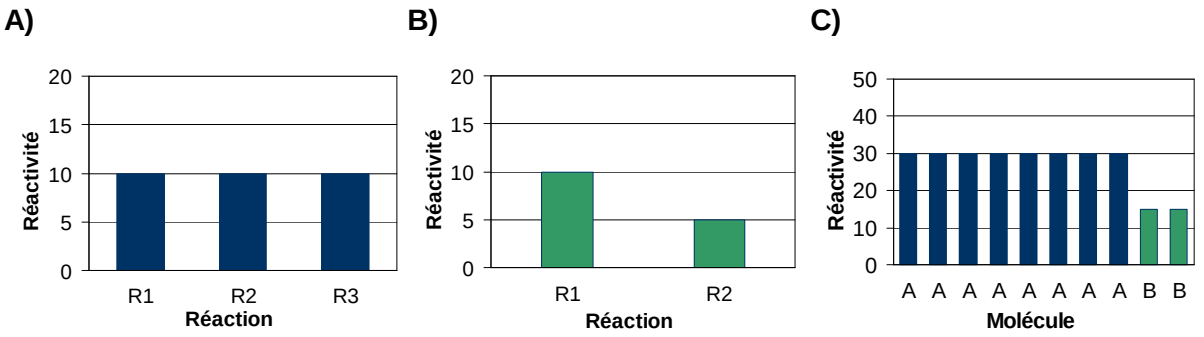


Figure IV-5. L'ensemble des distributions de probabilités de réaction du système utilisé dans l'exemple illustratif. Les histogrammes A) et B) décrivent la distribution des réactivités individuelles de la molécule phénanthrène et tétraline respectivement, tandis que la distribution de la réactivité totale du système est représentée par l'histogramme C).

IV.4.8 Détermination qe l'incrément qe temps

L'incrément de temps (Δt) correspond à l'intervalle de temps au terme duquel se produit la prochaine réaction. L'incrément de temps est déterminé à partir de l'Équation IV-15 en utilisant le premier de trois nombres aléatoires qui sont générés à chaque itération de l'algorithme. Lorsqu'on adapte l'Équation IV-15 à notre cas, on obtient l'équation suivante :

$$\Delta t = -\frac{\ln(RN_1)}{\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{M_i} k_j} \qquad \text{Équation IV-20}$$

où :

- RN_1 représente le premier nombre aléatoire entre 0 et 1.
- k_j représente la constante cinétique déterministe de la réaction j.
- M_i représente le nombre de réactions de la molécule i.
- N représente le nombre de molécules du mélange de molécules.

Pour illustrer la détermination de l'incrément de temps, supposons que le nombre aléatoire tiré est le 0.220 pour la première réaction de l'exemple illustratif. Dans ce cas, la première réaction aura lieu dans un intervalle de temps de 0.0056 s, comme illustré par l'équation suivante :

$$\Delta t = -\frac{\ln(0.22)}{(8 \times 30 + 2 \times 15)} = 0.0056s \qquad \text{Équation IV-21}$$

Un point important à souligner ici concerne l'avancement du temps de réaction. A partir de l'Équation IV-20, il est évident que l'incrément de temps n'est pas constant au cours de la simulation non seulement à cause du nombre aléatoire, mais aussi de la variation de la somme de réactivités du système (dénominateur de l'Équation IV-20). La Figure IV-6 montre la variation de l'incrément de temps en fonction du nombre aléatoire et de la réactivité totale du système ($\Sigma\Sigma k_i$).

D'après la Figure IV-6, le tirage aléatoire des petits nombres implique un incrément de temps plus grand. Cette tendance devient plus prononcée lorsque la réactivité totale du système ($\Sigma\Sigma ki$) diminue. Ainsi, lorsque le nombre de réactions possibles et/ou le nombre de molécules augmente, l'incrément de temps devient plus faible ce qui contribue à l'augmentation du temps de simulation.

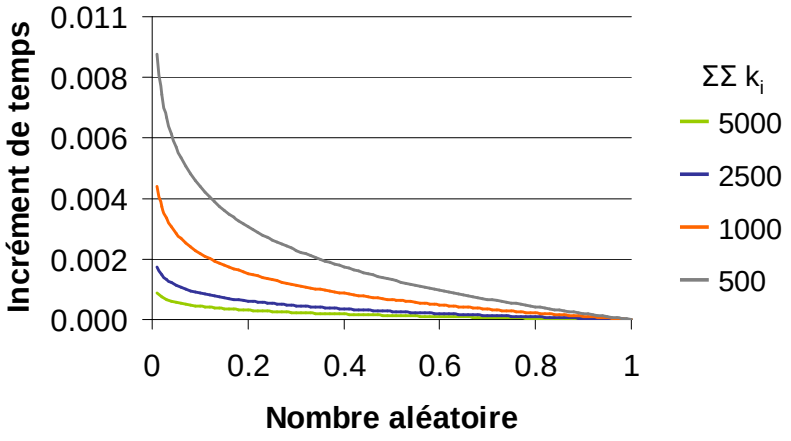


Figure IV-6. Influence du nombre aléatoire et de la réactivité totale du système ($\Sigma\Sigma k_i$) sur l'incrément de temps.

IV.4.9 Sélection qe la molécule réactive et qe la prochaine réaction

Si le premier nombre aléatoire permet de déterminer l'incrément de temps, les deux autres nombres sont utilisés pour sélectionner la molécule réactive et la réaction qui aura lieu **[Shahrouzi et al., 2008 ; Shahrouzi, 2010]**. La molécule réactive est sélectionnée par échantillonnage de la distribution de la réactivité totale de l'ensemble des molécules (histogramme C de la Figure IV-5) à l'aide d'une méthode de Monte Carlo. Pour ce faire, la distribution est intégrée et normalisée de façon à obtenir sa distribution cumulative. Cette distribution est ensuite échantillonnée au travers du deuxième nombre aléatoire (RN_2), comme illustré dans histogramme A de la Figure IV-7. Dans notre exemple, le nombre aléatoire tiré est le 0.689 ce qui a abouti à la sélection de la molécule A comme la prochaine molécule réactive.

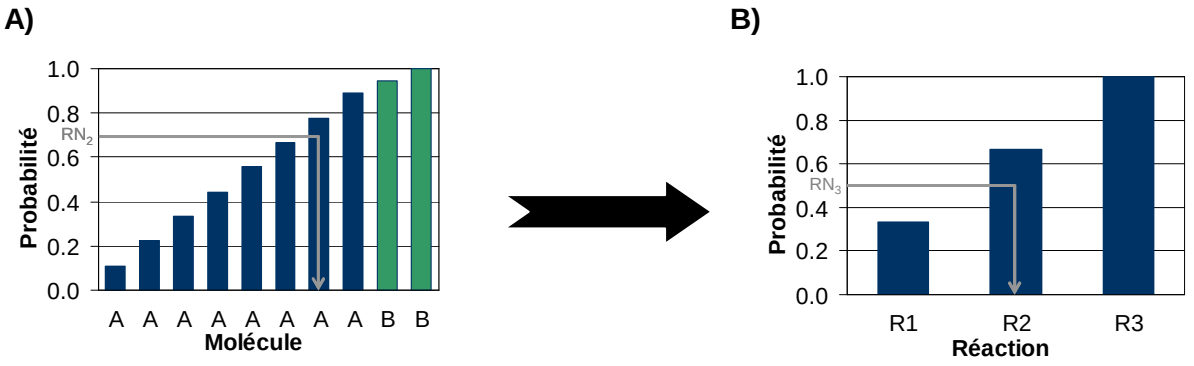


Figure IV-7. Exemple de sélection de molécule réactive (A) par échantillonnage de la distribution cumulative de la réactivité totale du système et de la prochaine réaction à avoir lieu (B) par échantillonnage de la distribution cumulative des réactivités individuelles de la molécule sélectionnée.

Une fois la molécule réactive connue, sa distribution de réactivités est utilisée pour sélectionner la prochaine réaction qui va se produire. La réaction est sélectionnée de manière analogue à la sélection de la molécule réactive. La distribution de réactivités individuelles de la molécule réactive (histogramme A de la Figure IV-5) est cumulée par intégration puis normalisée. La normalisation se fait en divisant la réactivité de chaque réaction par la somme des réactivités de la molécule réactive. Le troisième nombre aléatoire (RN_3) est ensuite utilisé pour échantillonner la distribution cumulative, comme illustré dans l'histogramme B de la Figure IV-7. Dans la figure, le nombre aléatoire obtenu est 0.501 ce qui sélectionne la réaction nombre 2 de la molécule A comme la prochaine réaction à avoir lieu. Cette réaction correspond à l'hydrogénation du cycle aromatique central.

IV.4.10 Mise à jour qu système

Une fois la molécule réactive et la prochaine réaction identifiée, il est nécessaire de mettre à jour le système réactionnel. La mise à jour s'effectue en deux étapes. La molécule réactive est d'abord retirée du mélange afin d'exécuter la réaction et de générer la nouvelle molécule. Simultanément, la distribution de réactivités de la molécule réactive est supprimée, ainsi que sa contribution dans la distribution de réactivités du mélange. La deuxième étape consiste donc à générer la distribution des réactivités des différentes réactions de la nouvelle molécule produite puis à rajouter sa contribution dans la distribution totale de réactivités du mélange autrement dit, la somme des réactivités de toutes réactions.

La réaction est exécutée par transformation de la structure de la molécule réactive. La Figure IV-8 illustre la transformation de la molécule A (molécule réactive) dans une nouvelle molécule C (molécule produite). La réaction sélectionnée correspond à l'hydrogénation du cycle central de la molécule A. Pour passer de la molécule réactive à la molécule produite, il suffit de transformer le cycle aromatique central en un cycle saturé, comme illustré dans la Figure IV-8.

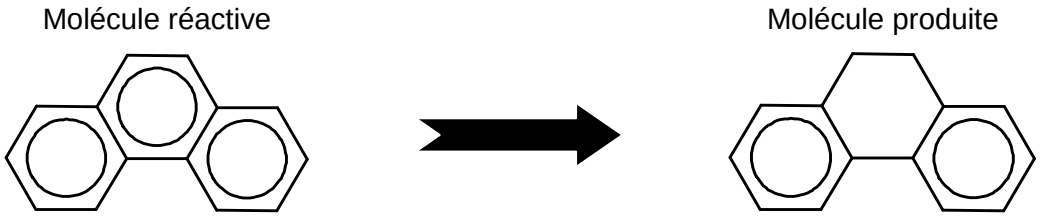


Figure IV-8. Représentation de la transformation de la molécule A par exécution de la réaction 2.

La deuxième étape concerne la mise à jour des distributions de réactivités. Comme les distributions des réactivités de chaque molécule sont indépendantes les unes des autres, il est seulement nécessaire de mettre à jour la distribution de la molécule produite et celle du mélange, comme montré dans la Figure IV-9.

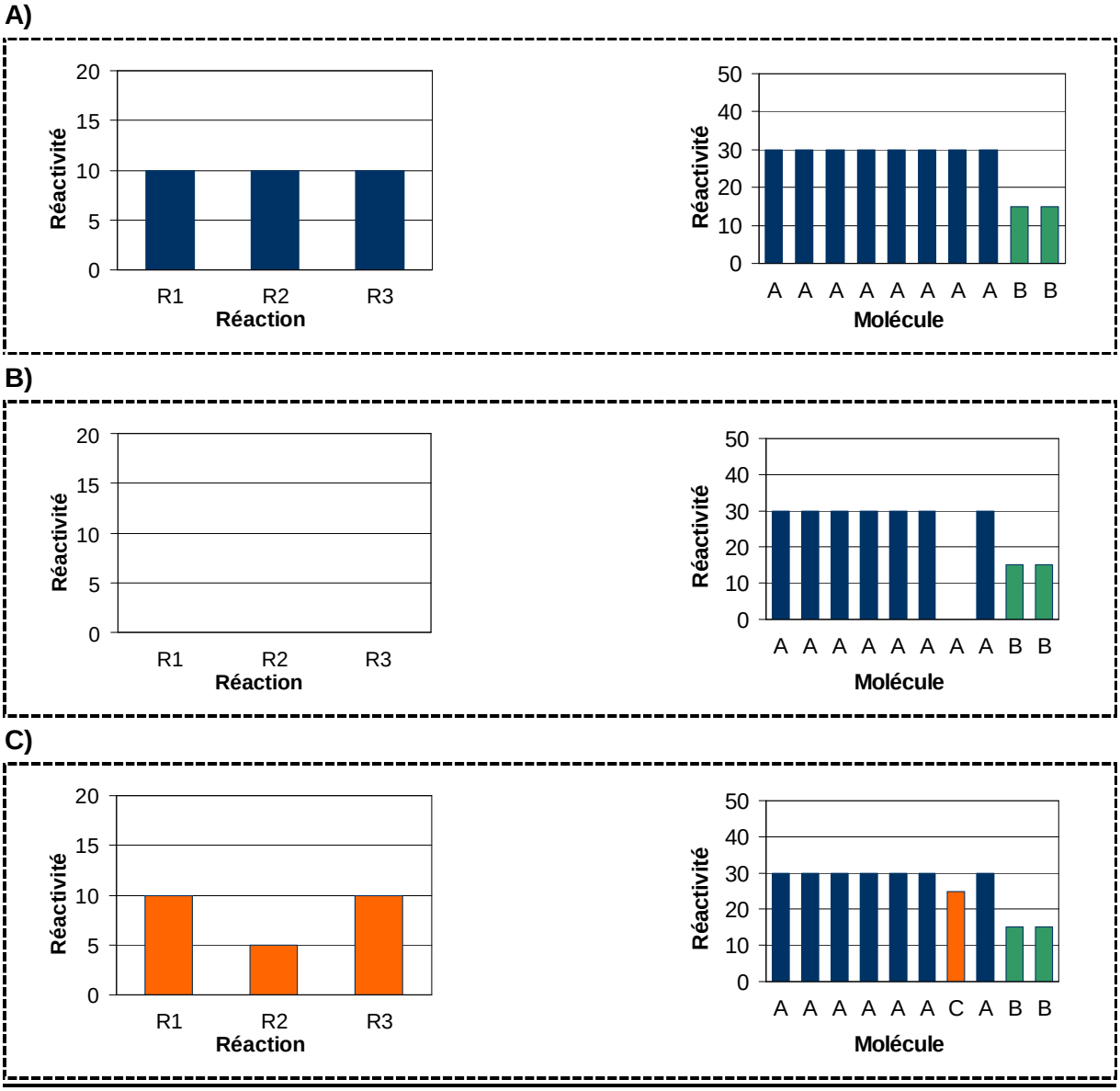


Figure IV-9. Représentation schématique de la mise à jour des distributions de réactivités de l'exemple illustratif : A) Avant la mise à jour ; B) Au cours de la mise à jour ; C) Après la mise à jour.

Lorsque la molécule réactive est retirée du mélange, sa distribution des réactivités individuelles est éliminée, ainsi que sa contribution dans la distribution de la réactivité totale du mélange (partie B de la Figure IV-9). Une fois la réaction exécutée, il est nécessaire d'identifier les réactions (section IV.4.5) de la molécule produite afin de générer sa distribution des réactivités individuelles et de rajouter sa contribution à la distribution de la réactivité totale du mélange (partie C de la Figure IV-9).

Lorsque le système est mis à jour, l'algorithme revient à l'étape de détermination de l'incrément de temps (section IV.4.8) afin d'effectuer une nouvelle réaction dans le mélange de molécules. Les réactions auront lieu jusqu'à ce que le temps de réaction atteigne le temps final de simulation.

IV.4.11 Calcul qes propriétés qu mélange

Afin d'avoir une trace de l'évolution temporelle des propriétés du mélange, il a été décidé de rajouter une étape supplémentaire à la méthode SSA de Gillespie. Cette étape consiste à calculer les propriétés du mélange à des intervalles des temps prédéfinis, appelés temps d'enregistrement. Comme la méthode est basée sur des méthodes probabilistes, plusieurs simulations devront être moyennées pour obtenir une représentation précise de la cinétique des procédés de raffinage, ainsi qu'une évolution temporelle des propriétés du mélange correcte. Les propriétés du mélange doivent donc être calculées au même instant pour les différentes simulations afin d'éviter des erreurs des valeurs moyennes des propriétés. C'est pourquoi, il est défini à l'entrée du modèle le nombre de points d'enregistrement qui permet de déterminer le pas d'enregistrement (Δt_R) à travers de l'équation suivante :

$$\Delta t_R = \frac{t_F}{N_R} \qquad \text{Équation IV-22}$$

où :

- t_F représente le temps final de simulation.
- N_R représente le nombre de points d'enregistrement.

Au cours de la simulation, lorsque le temps d'enregistrement (t_R) est atteint, la simulation est temporairement interrompue pour calculer les propriétés du mélange et stocker ces informations sur des fichiers de sortie.

Les propriétés du mélange sont calculées à partir des fractions molaires et des propriétés des molécules, comme il est décrit dans l'annexe B. Dans le cas de l'étape de simulation de réactions, la fraction molaire de chaque molécule est égale à 1/N, où N correspond au nombre de molécules présents dans le mélange au temps d'enregistrement.

L'ajout de ce calcul des propriétés permet également de vérifier le nombre total d'atomes. En effet, le nombre d'atomes de carbone, hydrogène, soufre, azote et oxygène des molécules hydrocarbonées, ainsi que le nombre de molécules d'H_2 et de H_2S, peuvent être suivies. Un bilan matière peut ensuite être effectué afin de valider que les simulations et les calculs se sont bien passés. Pour l'exemple étudié dans ce chapitre, la vérification du bilan atomique est présentée en annexe E.

IV.5 Précision qe la méthoqe stochastique

Comme il a été mentionné précédemment (cf. section IV.3), les simulations par la méthode stochastique deviennent plus précises avec l'augmentation du nombre d'échantillonnages effectués, autrement dit le nombre de réactions simulées. La précision de l'algorithme stochastique peut donc être augmentée, soit en augmentant le nombre initial de molécules, soit en effectuant une moyenne d'un nombre plus important de simulations.

Pour illustrer les effets du nombre de simulations et du nombre initial de molécules sur la précision de l'approche stochastique, le système exemple a été simulé de manière stochastique jusqu'à un temps final de 1 seconde. Pour alléger les figues, les 9 molécules différentes qui existent dans ce système ont été regroupées en 4 familles chimiques : Saturés (SAT) ; Monoaromatiques (MONO) ; Diaromatiques (DI) ; Triaromatiques (TRI). Le système a été également simulé par l'approche déterministe dont les résultats seront considérés comme la référence de précision des simulations. Les figures IV-10 et IV-11 illustrent la comparaison entre le résultat obtenu par l'approche déterministe et les résultats moyens obtenus par la simulation stochastique.

La Figure IV-10 donne les résultats moyens de la simulation des réactions sur un mélange constitué de 10 molécules, 8 phénanthrènes + 2 tétralines (8 x A + 2 x B), en variant le nombre de simulations. D'après cette figure, on remarque qu'une simulation stochastique isolée peut présenter un écart important par rapport à la simulation déterministe. Néanmoins, au fur et à la mesure que le nombre de simulations augmente, l'écart entre la valeur moyenne des simulations stochastiques et le résultat de la simulation déterministe est graduellement réduit. Cette réduction est clairement observée lorsque l'on passe de 1 à 10 simulations, ensuite à 100 simulations, puis à 1000 simulations, où la précision de deux approches est quasiment identique.

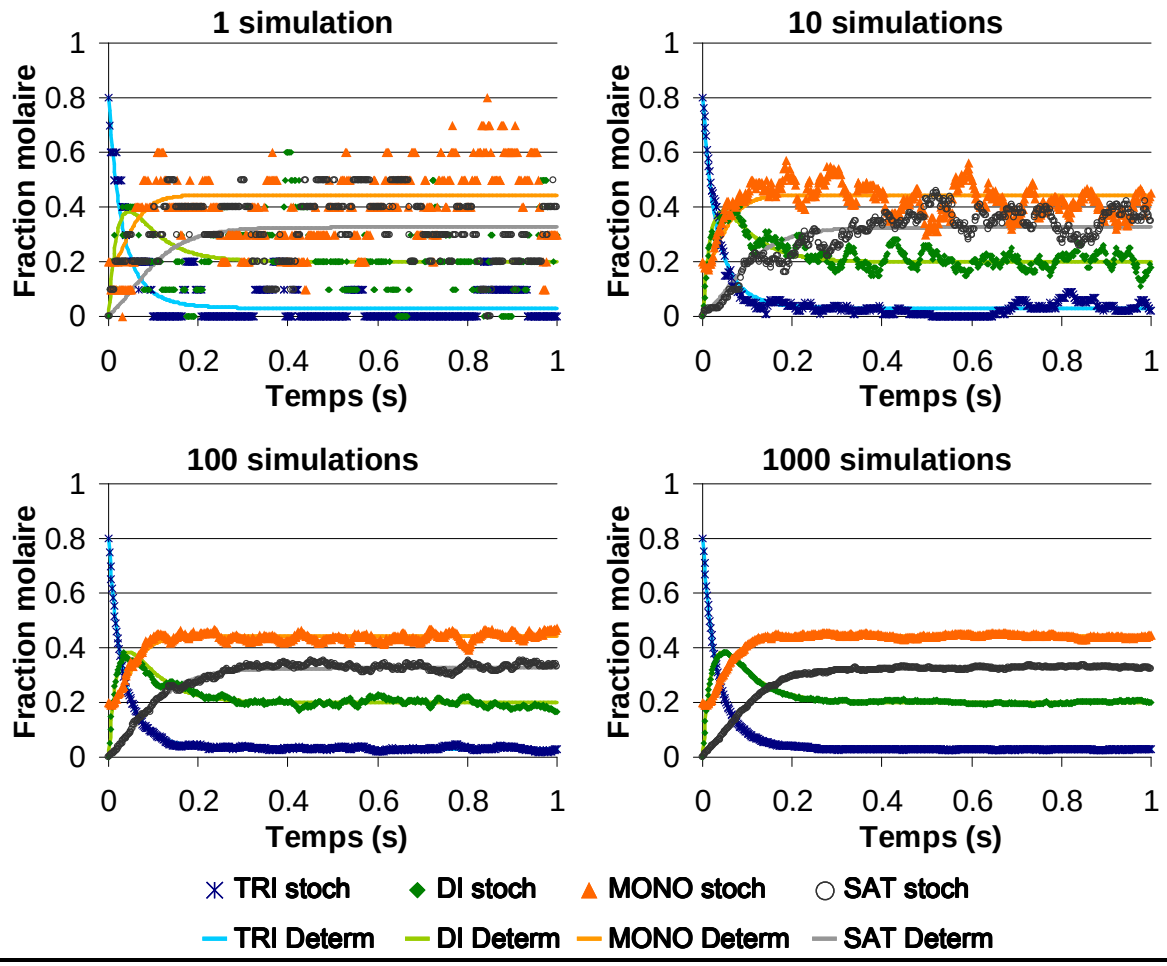


Figure IV-10. Effet du nombre de simulations sur la précision de la méthode stochastique. Les simulations ont été effectuées avec 10 molécules initiales.

La précision de l'approche stochastique n'est pas seulement améliorée par l'augmentation du nombre de simulations, mais également par l'augmentation du nombre de molécules du mélange initiale. La Figure IV-11 montre l'évolution temporelle du système chimique obtenu par l'approche déterministe et la moyenne de 10 simulations stochastiques. Selon cette figure, on constante que la simulation stochastique devient plus précise avec l'augmentation du nombre de molécules. La simulation avec un mélange initial de 5 molécules (4 x A et 1 x B.), l'approche stochastique présente un écart important par rapport à l'approche déterministe. Cependant, lorsque que le nombre de molécules est augmenté à 10, 100 (80 x A + 20 x B) et 1000 (800 x A + 200 x B), ces écarts deviennent de plus en plus petits.

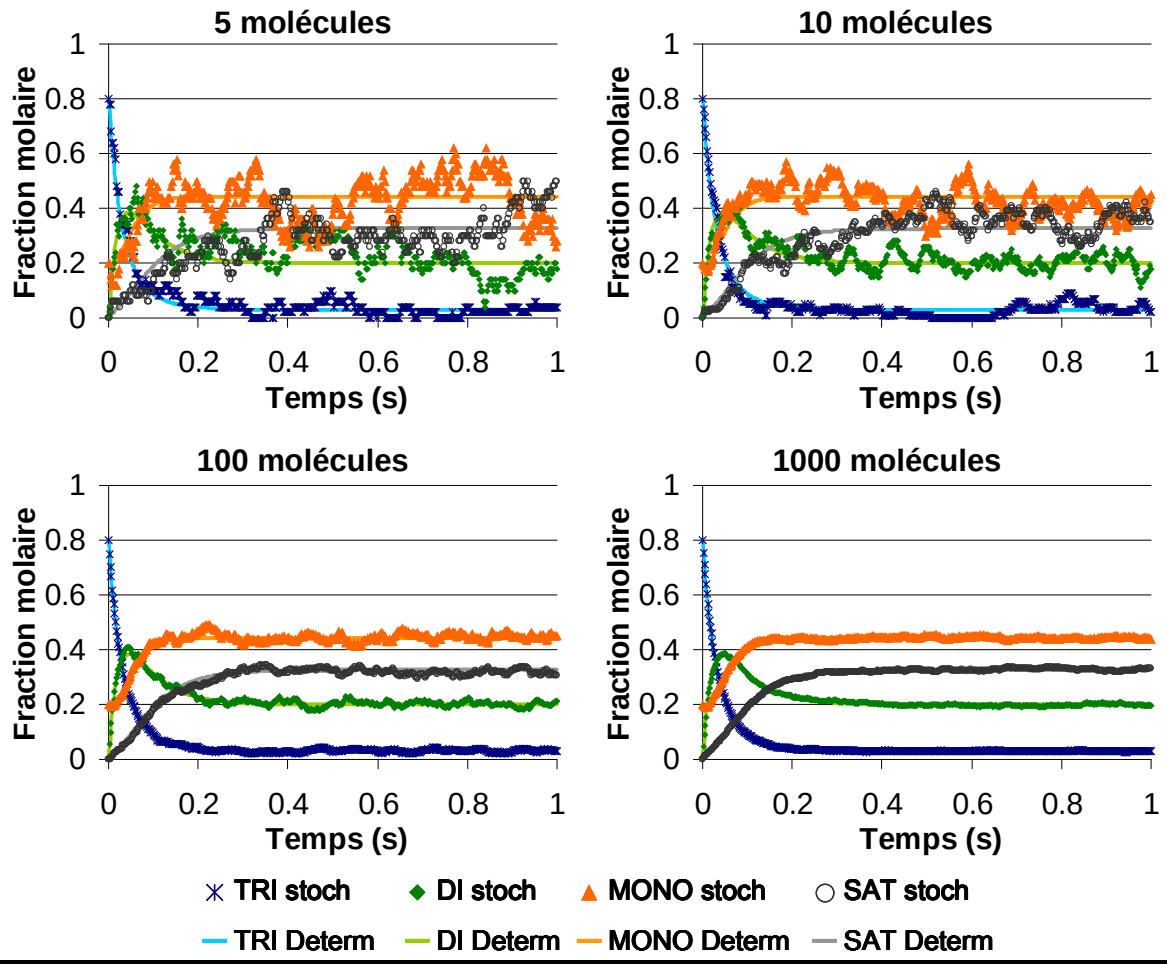


Figure IV-11. Effet du nombre initial de molécules sur la précision de la méthode stochastique. Les simulations ont été répétées 10 fois.

Il est donc évident que plus le nombre de simulations et le nombre de molécules dans le mélange initial seront importants et plus la simulation stochastique sera précise. En contrepartie, le temps de calcul nécessaire pour effectuer ces simulations devient plus grand avec l'augmentation du nombre de simulations et de molécules, comme montré dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7. Influence du nombre de simulations de nombre initial de molécules sur le temps de calcul de l'approche stochastique.

Temps de simulation (s)		**Nombre de simulations**			
		1	10	100	1000
Nombre de molécules	**5**	< 0.1	0.1	0.6	5.5
	10	0.1	0.2	1.2	10.9
	100	0.3	1.2	10.5	102.5
	1000	2.5	12.6	112.6	1107.6

IV.6 Limitations informatiques qu modèle cinétique

Lors de la simulation de réactions, le système peut subir une expansion molaire, autrement dit une augmentation du nombre de molécules, à cause du craquage de paraffines ou de la désalkylation de cycles. Néanmoins, l'augmentation du nombre de molécules entraine des contraintes au niveau du temps de calcul et surtout au niveau de capacité de mémoire vive utilisée lors de la simulation, comme illustré dans la Figure IV-12. Cette figure montre l'évolution de la mémoire nécessaire pour stocker les informations des molécules (structure, propriétés, réactions) dans le modèle cinétique développé dans cette thèse en fonction du nombre de molécules.

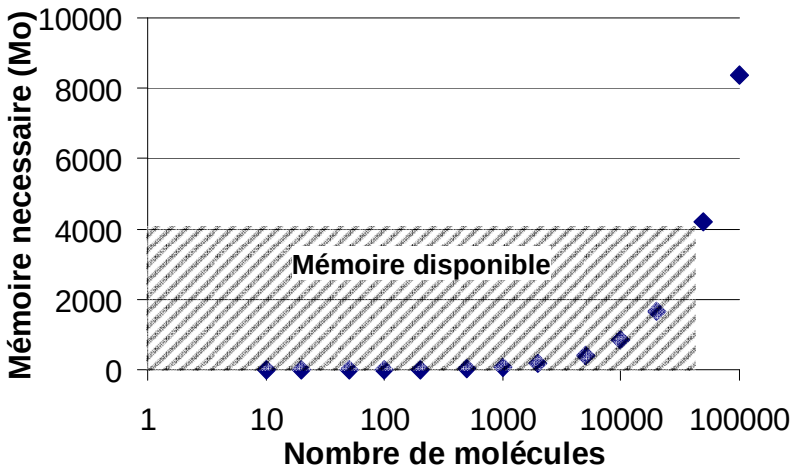


Figure IV-12. Mémoire nécessaire pour stocker l'information des molécules en fonction du nombre de molécules du mélange.

Pour chaque molécule, 85 ko sont nécessaires pour stocker ses informations. Cela veut dire que pour un mélange issu de l'étape de reconstruction moléculaire dont le nombre de molécules est typiquement 5000, l'ordinateur nécessite au moins de 415 Mo (4250000 ko) de mémoire vive pour stocker l'information des molécules. Étant donné qu'un système d'exploitation à 32-bit dispose au maximum de 4 Go de mémoire vive en adressage direct (région hachurée dans la Figure IV-12), le stockage de 5000 molécules ne pose pas de problèmes. Néanmoins, lorsque le nombre de molécules augmente, les besoins en mémoire vive deviennent de plus en plus importants ce qui peut conduire à la saturation de la mémoire vive. Théoriquement, pour le modèle cinétique développé dans cette thèse, un système d'exploitation à 32-bit pourra stocker au maximum 49000 molécules. Dans la pratique, le nombre maximum de molécules sera clairement inferieur car la mémoire vive n'est pas seulement utilisée pour stocker l'information des molécules.

Plusieurs solutions peuvent être proposées pour surmonter cet inconvénient. La première solution passe par l'augmentation de la mémoire vive disponible en utilisant un système d'exploitation à 64 bit au lieu d'un à 32-bit. Dans ce cas, il n'y a virtuellement plus de limite pour la mémoire vive disponible en adressage directe, même si la limite pratique dépendra du système d'exploitation.

Une deuxième solution consiste à réduire la mémoire nécessaire pour stocker l'information d'une molécule. Parmi les informations stockées, celle qui consomme le plus de mémoire est la structure moléculaire (79ko sur 85ko). En effet, la structure de molécules est décrite à partir du système développé par Hudebine **[Hudebine, 2003]** qui utilise une table de connexion à trois niveaux de détail différents (cf. annexe A). Cette représentation décrit la molécule de façon très détaillée ce qui est très pratique dans la reconstruction moléculaire, mais pas nécessairement adaptée pour les modèles cinétiques. Pour réduire la mémoire nécessaire au stockage de la structure de molécules, on pourrait donc utiliser un système de représentation de molécules plus compact, telle que les représentations alphanumériques SMILES **[Weininger, 1988 ; Weininger et al., 1989]** ou InCHI **[McNaught, 2006]**.

Une autre solution consiste à réduire le nombre de molécules dans le système réactif en effectuant une simulation par sous-groupes. Autrement dit, au lieu de faire réagir tout le mélange initial de molécules, celui-ci est divisé en plusieurs sous-groupes de molécules qui sont transformés séparément par simulation des réactions. Lorsque tous les sous-groupes sont transformés, les propriétés des effluents de chaque sous-groupe sont recombinées pour obtenir les propriétés du mélange final. Cette approche est seulement valable dans les cas où il n'existe pas d'interactions entres les molécules et si toutes les réactions sont de premier ordre.

Pour montrer la faisabilité et la fiabilité de cette solution, l'exemple illustratif décrit dans la section IV.4.1 a été simulé par la simulation par sous-groupes en suivant la procédure illustrée par la Figure IV-13.

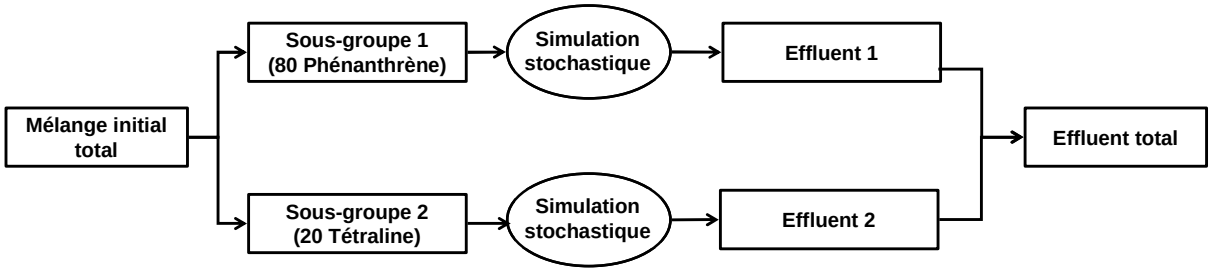


Figure IV-13. Représentation schématique de la simulation par sous-groupes du système exemple.

Une première simulation a été effectuée avec un mélange initial constitué de 80 molécules de phénanthrène et 20 molécules de tétraline. Cette simulation a été répétée 100

fois. Le mélange initial a été ensuite divisé en deux sous-groupes. Pour illustrer la fiabilité de l'approche, une répartition extrême a été utilisée : le premier sous-groupe contient toutes les molécules phénanthrène et le deuxième contient les molécules de tétraline. Chaque sous-groupe subi séparément les effets des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation par simulation stochastique. Les simulations ont été répétées 100 fois pour chaque sous-groupe. Une fois les simulations finies, les propriétés moyennes des deux effluents ont été recombinées pour obtenir les propriétés de l'effluent total. La comparaison entre les propriétés de l'effluent obtenu par simulation complète (noté 100), autrement dit la simulation en utilisant le mélange initial total, et par simulation par sous-groupes (noté 80/20) est montré dans les figures ci-dessous. La Figure IV-14 donne l'évolution des familles Saturés, Monoaromatiques, Diaromatiques et Triaromatiques, la Figure IV-15 montre l'évolution de la teneur en carbone et hydrogène et enfin la Figure IV-16 compare l'évolution de la masse molaire et de la teneur en carbone aromatique issues des deux simulations. Pour toutes les propriétés, on remarque que les résultats issus de la simulation par sous-groupes sont identiques à ceux-ci obtenus par la simulation complète.

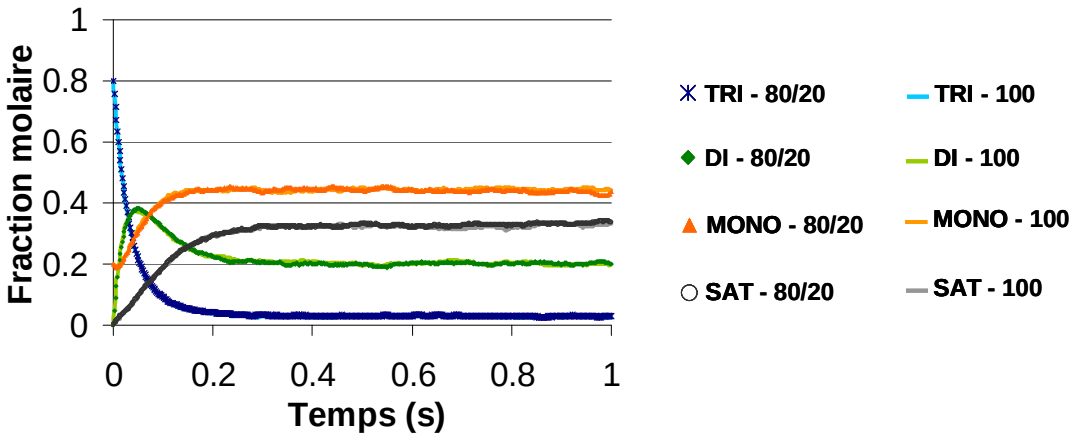


Figure IV-14. Composés saturés et aromatiques : Comparaison entre la simulation complète (100) et la simulation par sous-groupes (80/20).

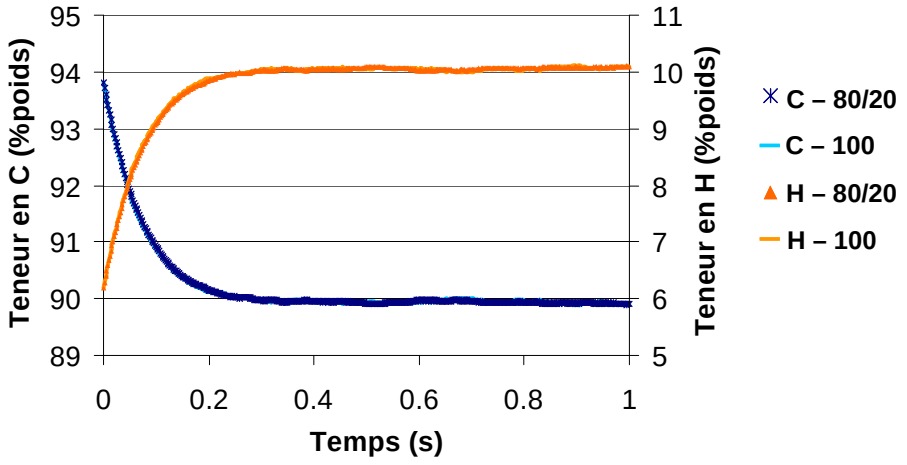


Figure IV-15. Composition élémentaire : Comparaison entre la simulation complète (100) et la simulation par sous-groupes (80/20).

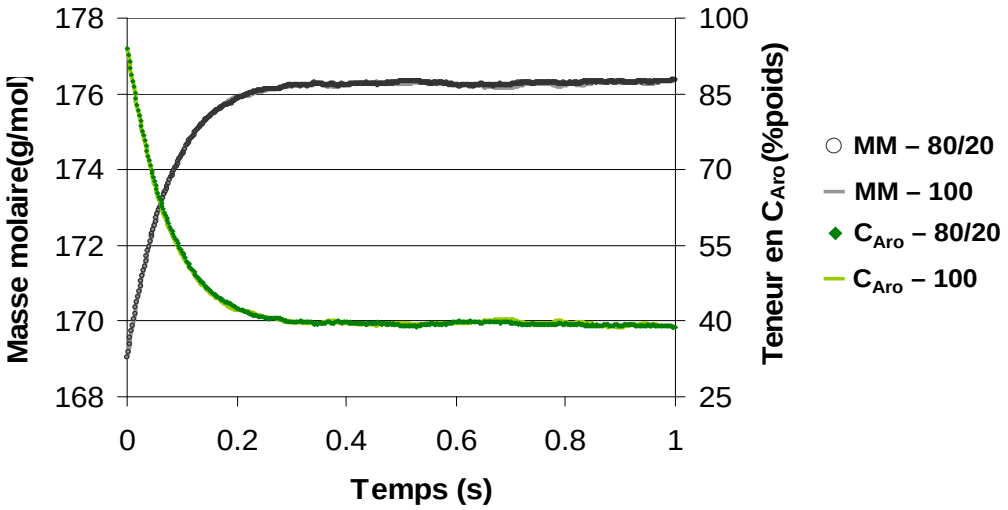


Figure IV-16. Masse molaire et teneur en carbone aromatique : Comparaison entre la simulation complète (100) et la simulation par sous-groupes (80/20).

IV.7 Conclusions qu chapitre

Ce chapitre décrit la méthode de simulation de réactions par une approche stochastique utilisée au cours de cette thèse. L'approche stochastique est basée sur une fonction de probabilité appelée équation maîtresse chimique (*Chemical Master Equation* - CME). La CME décrit le système réactionnel comme une population de molécules qui changent à travers des étapes discrètes, les réactions. Cette équation est très difficile voire impossible à résoudre, à la fois analytiquement et numériquement, pour la plupart des systèmes chimiques. La solution de la CME peut toutefois être obtenue indirectement par des méthodes de Monte Carlo, comme la méthode SSA. La SSA est une procédure numérique qui reproduit la solution de la CME de manière exacte, sans pour autant utiliser l'équation elle-même.

Dans cette thèse, un algorithme basé sur la méthode SSA a été développé afin de simuler les réactions des procédés de raffinage sur le mélange de molécules générées dans l'étape de reconstruction moléculaire. Dans l'algorithme, toutes les réactions pouvant avoir lieu sont d'abord identifiées à partir de la structure de la molécule. Une fois les réactions connues, leurs réactivités sont déterminées puis organisées sous la forme de (N + 1) distributions de réactivités où N correspond au nombre de molécules du mélange. Ensuite, trois nombres aléatoires entre 0 et 1 sont générés. Le premier nombre aléatoire est utilisé pour déterminer l'intervalle de temps (Δt) au terme duquel se produit la prochaine réaction. Le deuxième et le troisième nombre aléatoire sont employés pour échantillonner les distributions cumulatives de réactivités totale et individuelles afin de sélectionner la prochaine molécule réactive et la réaction à exécuter. La molécule réactive est retirée du mélange puis est transformée par exécution de la réaction. Les molécules produites issues de la réaction sont intégrées dans le mélange après avoir identifié leurs réactions possibles et généré leur distribution de réactivités. La procédure décrite ci-dessus est répétée jusqu'à ce que le temps de simulation atteigne le temps final (t_F).

La méthode stochastique peut être utilisée dans les systèmes chimiques traditionnels, là où la méthode déterministe peut être utilisée, mais aussi dans le cas où le système contient une faible quantité de molécules ou lorsque le réseau réactionnel ne peut pas être défini au préalable. Néanmoins, la simulation stochastique correspond à une description discrète de la cinétique des systèmes chimiques. C'est pourquoi, il est nécessaire de moyenner plusieurs simulations pour assurer une représentation précise de l'évolution des systèmes chimiques.

Enfin le modèle cinétique moléculaire développé dans cette thèse peut conduire à la saturation de la mémoire vive de l'ordinateur, surtout si les réactions sont simulées sur un système d'exploitation de 32-bit. Plusieurs solutions ont été proposées. Néanmoins, l'objectif

de la thèse étant de développer et d'appliquer cette méthodologie, la seule solution qui sera utilisée dans cette thèse consiste à effectuer une simulation par sous-groupes, dans laquelle les réactions sont simulées sur des petits groupes de molécules au lieu de les simuler sur toutes les molécules du mélange initial.

IV.8 Références

[**Gillespie, 1976**] Gillespie, D.T., "*A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions*," Journal of Computational Physics, 22(4), 403–434, 1976.

[**Gillespie, 1992**] Gillespie, D.T., "*A rigorous derivation of the chemical master equation*," Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 188(1-3), 404–425, 1992.

[**Girgis & Gates, 1991**] Girgis, M.J., Gates, B.C., "*Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing*," Industrial & Engineering Chemistry Research, 30, 2021–2058, 1991.

[**Hudebine, 2003**] Hudebine, D., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières*," thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2003.

[**McDermott et al., 1990**] McDermott, J.B., Libanati, C., LaMarca, C., Klein, M.T., "*Quantitative use of model compound information: Monte Carlo simulation of the reactions of complex macromolecules*," Industrial & Engineering Chemistry Research, 29(1), 22–29, 1990.

[**McNaught, 2006**] McNaught, A., "*The IUPAC International Chemical Identifier: InChI - A new standard for molecular informatics*," Chemical International, 28(6), 12–15, 2006.

[**McQuarrie et al., 1964**] McQuarrie, D.A., Jachimowski, C.J., Russell, M.E., "*Kinetics of Small Systems. II*," The Journal of Chemical Physics, 40(10), 2914, 1964.

[**McQuarrie, 1963**] McQuarrie, D.A., "*Kinetics of Small Systems. I*," The Journal of Chemical Physics, 38(2), 433, 1963.

[**McQuarrie, 1967**] McQuarrie, D.A., "*Stochastic approach to chemical kinetics*," Journal of applied probability, 4, 413–478, 1967.

[**Neurock, 1992**] Neurock, M., "*A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems*," thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1992.

[**Shahrouzi et al., 2008**] Shahrouzi, J.R., Guillaume, D., Rouchon, P., Da Costa, P., "*Stochastic Simulation and Single Events Kinetic Modeling: Application to Olefin Oligomerization*," Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(13), 4308–4316, 2008.

[**Shahrouzi, 2010**] Shahrouzi, J.R., "*Simulation and kinetic reduction of complex reaction systems using stochastic approach: Application to oligomérisation*," thèse de doctorat de l'Université de Paris, 2010.

[**Weininger et al., 1989**] Weininger, D., Weininger, A., Weininger, J.L., "*SMILES. 2. Algorithm for generation of unique SMILES notation*," Journal of Chemical Information and Modeling, 29(2), 97–101, 1989.

[**Weininger, 1988**] Weininger, D., "*SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules*," Journal of Chemical Information and Modeling, 28(1), 31–36, 1988.

[**Whitehurst et al., 1998**] Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I., "*Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds*," Advances in Catalysis, 42, 345–471, 1998.

Chapitre V - Application à l'hydrotraitement de gazoles LCO

Plan du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de décrire le premier cas d'application de la méthodologie de modélisation cinétique qui est développée dans cette thèse. La méthodologie a été appliquée à l'hydrotraitement de deux gazoles LCO qui seront appelés à partir d'ici S4720B et S5002.

Dans la première partie de ce chapitre, le gazole LCO ainsi que le procédé d'hydrotraitement sont décrits de façon générale. La reconstruction moléculaire des deux gazoles est présentée et discutée dans la deuxième partie du chapitre. Enfin, les résultats obtenus à partir de la simulation stochastique des réactions d'hydrotraitement seront montrés et discutés dans la dernière partie de ce chapitre.

V.1 Description générale d'hydrotraitement des gazoles LCO

Comme il a été vu dans la section I.3.5.1, le procédé d'hydrotraitement consiste à éliminer les impuretés, comme le soufre, l'azote ou les métaux et à réduire la teneur en aromatiques des différentes coupes pétrolières. Une des principales applications de ce procédé concerne l'élimination des composés soufrés de coupes gazoles afin de le rendre conforme aux spécifications **[The Refinery of the Future, 2010]**.

Parmi les différentes coupes gazoles à traiter, il existe un gazole provenant du procédé de craquage catalytique, couramment appelée *Light Cycle Oil* (LCO) en raison de sa haute teneur en composés aromatiques.**[Hudebine & Verstraete, 2004, The Refinery of the Future, 2010]** Le Tableau V-1 montre les caractéristiques générales de trois gazoles LCO.

Ces gazoles contiennent des molécules avec une importante teneur en soufre, notamment sous forme de structures hétérocycliques comme le thiophène ou le benzothiophène. Les molécules contiennent également de l'azote, mais en plus faible quantité. Le point d'ébullition de leurs molécules se situe normalement entre 120°C et 450°C ce qui correspond à des molécules ayant un nombre de carbone entre C_8 et C_{30}.

L'hydrotraitement des gazoles LCO se fait sous forte pression d'hydrogène (20 – 100 bar), à haute température (320 - 400°C) et en présence d'un catalyseur sulfuré de type CoMo ou NiMo. La vitesse volumique horaire (VVH, ou LHSV en anglais pour *Liquid Hourly Space Velocity)* du liquide varient de 0,3 à 2 h^{-1}.**[López-García, 2000, The Refinery of the Future, 2010]** Les principales réactions mises en œuvre dans ce procédé sont l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrogénation des aromatiques (HDA) et des oléfines, ainsi que l'hydrodésazotation (HDN).

Tableau V-1. Caractéristiques générales de quelques coupes gazoles LCO.**[López-García, 2000 ; Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]**

		S4720B	S5002	S4603
Carbone	(% poids)	87.93	88.69	88.44
Hydrogène	(% poids)	10.42	9.50	10.41
Soufre	(% poids)	1.53	1.76	1.13
Azote	(ppm poids)	1216	677	197
Composés saturés	(% poids)	28.4	19.4	34.5
Monoaromatiques	(% poids)	16.1	21.7	11.6
Diaromatiques	(% poids)	34.3	38.6	36.0
Triaromatiques et plus	(% poids)	11.6	10.4	10.5
Composés thiophéniques	(% poids)	9.6	9.9	7.4
Point d'ébullition initial	°C	135	116	147
Point d'ébullition à 10 % poids	°C	231	211	235
Point d'ébullition à 50 % poids	°C	323	270	290
Point d'ébullition à 90 % poids	°C	403	346	356
Point d'ébullition final	°C	454	402	406

V.2 Reconstruction moléculaire des gazoles LCO

Au cours de sa thèse, Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]** a montré que la méthode de couplage (RS/RME) entre la reconstruction stochastique (RS) et la reconstruction par maximisation d'entropie (RME) permet de générer une représentation moléculaire adéquate des gazoles LCO à partir des analyses expérimentales et de certaines hypothèses empiriques.

Comme il a été vu dans le Chapitre III, la méthode de couplage RS/RME se décompose en deux étapes. Dans la première étape, la méthode RS est utilisée pour générer un mélange équimolaire de molécules dont les propriétés sont proches de la coupe à représenter. Ensuite, la méthode RME est mise en œuvre pour ajuster les fractions molaires des molécules afin d'améliorer les caractéristiques du mélange.

V.2.1 Analyses expérimentales utilisées

Pour pouvoir bien reconstruire une coupe pétrolière, il est nécessaire d'utiliser des analyses qui fournissent des détails structuraux. Les gazoles LCO ont été reconstruits à partir des analyses suivantes : l'analyse élémentaire ; l'analyse RMN ^{13}C ; la spectrométrie de masse et la distillation simulée. Au total, 36 informations expérimentales ont été utilisées dans la fonction objectif (3 pour l'analyse élémentaire, 7 pour la RMN ^{13}C, 13 pour la spectrométrie de masse par la méthode de Fitzgerald **[ASTM D2425]** et 13 pour la distillation simulée).

L'analyse élémentaire fournit la composition atomique moyenne des molécules. L'analyse RMN^{13}C permet de connaitre les différents types d'atomes de carbone (carbones aromatiques, carbones saturés), tandis que la spectrométrie de masse fournit l'information sur le type de structures moléculaires (nombre de cycles aromatiques, nombre de cycles saturés, nombre d'hétérocycles). Enfin, la distillation simulée permet d'avoir non seulement une distribution des molécules par point d'ébullition, mais également une distribution de la taille de molécules par nombre d'atomes de carbone équivalent de paraffines.

D'autres analyses, comme la densité moyenne, la masse molaire moyenne et l'analyse RMN ^{1}H, pourraient être prise en compte. Néanmoins, il a été décidé de ne pas les utiliser soit parce que la valeur expérimentale n'est pas fiable (cas de la masse molaire moyenne), soit parce que les méthodes de calcul de la propriété corps pur et du mélange sont peu précises (cas de la densité), soit parce que l'analyse est redondante (cas de l'analyse RMN ^{1}H par rapport à l'analyse RMN ^{13}C).

V.2.2 Hypothèses heuristiques

La reconstruction des coupes pétrolières se fait à l'aide non seulement des analyses expérimentales, mais également des connaissances chimiques acquises par les analystes et par les ingénieurs procédé. Pour intégrer ces connaissances chimiques, certaines hypothèses sont formulées lors de la mise en œuvre de la méthode de reconstruction. Ces hypothèses permettent également de simplifier la procédure de construction de molécules par imposition de quelques contraintes, comme le nombre maximale d'atomes, le nombre de noyaux par molécules, etc.

Dans le cas des gazoles LCO, les hypothèses suivantes ont été considérées :

- Les molécules peuvent être constituées d'atomes de carbone, hydrogène, soufre. Étant donné la faible teneur en azote, cet élément est négligé. Dans les données analytiques, la teneur en azote est intégrée à celle du carbone dont la détermination est la moins précise.
- L'atome de soufre se trouve seulement sous forme de thiophène et ses dérivés (benzothiophène, dibenzothiophène).
- Les molécules possèdent soit aucun noyau (paraffines), soit un seul noyau (naphtènes, aromatiques).
- Les paraffines sont caractérisées par une chaîne aliphatique linéaire qui doit avoir au moins 8 atomes de carbone.
- Les oléfines sont en faible concentration et négligées. Elles sont ajoutées aux paraffines (produit de leur hydrogénation très rapide).
- Un noyau ne peut pas avoir plus de quatre cycles et peut être substitué par des chaînes alkyles linéaires.

- Les cycles acceptés dans un noyau sont les cyclohexanes, les benzènes et les thiophènes.
- Le nombre de thiophènes est limité à un par noyau et celui-ci est entouré seulement par des benzènes.
- Les chaînes alkyles acceptées sont le méthyle, l'éthyle et le n-propyle.

V.2.3 Étape de reconstruction stochastique

Pour pouvoir générer le mélange équimolaire caractéristique des gazoles LCO par la méthode de reconstruction stochastique, il est nécessaire d'accomplir les étapes suivantes :

- Choix des attributs moléculaires et de leurs fonctions de distribution.
- Définition du schéma de construction de molécules.
- Choix des filtres analytiques.
- Choix des paramètres de l'optimiseur.

V.2.3.1 Choix des attributs moléculaires et de leurs fonctions de distribution

Pour reconstruire une coupe gazole par reconstruction stochastique, il convient tout d'abord de choisir les attributs moléculaires qui caractérisent les molécules de cette coupe puis d'associer à chaque attribut une fonction de distribution statistique.

Le Tableau V-2 réunit les attributs moléculaires, leurs valeurs, les fonctions de distributions associées à chaque attribut et le nombre de paramètres par distribution utilisés dans la reconstruction des gazoles LCO.

Le choix des attributs moléculaires a été basé sur les données analytiques et les hypothèses heuristiques décrites dans la section V.2.2. Le premier attribut moléculaire correspond au type de molécule existant dans la coupe gazole. Il a été considéré deux types de molécules : Saturés (Type 0) et Aromatiques (Type 1). Les saturés sont les molécules qui ne contiennent pas de benzènes et de thiophènes, autrement dit les paraffines et les naphtènes. Les aromatiques sont les molécules qui contiennent au moins un cycle benzénique.

Les deuxième, troisième et quatrième attributs définissent le nombre de benzènes, cyclohexanes et thiophènes dans le noyau des molécules. Le nombre de benzènes peut varier entre 1 et 4, le nombre de cyclohexanes entre 0 et 4 et le nombre de thiophènes entre 0 et 1.

L'attribut 5 permet de déterminer si un atome de carbone aromatique CH accepte une chaîne alkyle, tandis que l'attribut 6 définit si un atome de carbone naphténique CH_2 accepte une chaîne alkyle. Les valeurs possibles pour ces attributs sont 0 (Non) et 1 (Oui). L'attribut 7 correspond au type de chaîne alkyle à relier au noyau. Les valeurs possibles sont 0

(méthyle), 1 (éthyle) et 2 (n-propyle). Enfin le dernier attribut établit le nombre d'atomes de carbone des paraffines qui peut varier entre 8 et ∞.

Tableau V-2. Liste des attributs moléculaires et de leurs fonctions de distributions utilisées dans la reconstruction de coupes gazoles LCO.

Attributs moléculaires	Valeurs	Distributions	(Paramètres)
1. Type de molécule*	0, 1	Histogramme	(1)
2. Nombre de benzènes	1,..., 4	Gamma	(2, 3)
3. Nombre de cyclohexanes	0,..., 4	Gamma	(4, 5)
4. Nombre de thiophènes	0, 1	Histogramme	(6)
5. Degré de substitution en chaînes alkyles (Aromatiques) **	0, 1	Histogramme	(7)
6. Degré de substitution en chaînes alkyles (Saturés) **	0, 1	Histogramme	(8)
7. Type de chaîne alkyle ***	0, 1, 2	Histogramme	(9, 10)
8. Longueur des paraffines	>8	Gamma	(11, 12)

* Type de molécule : 0 – Saturés; 1 – Aromatiques

** Degré de substitution en chaînes alkyles : 0 – Non; 1 – Oui

*** Type de chaîne alkyle : 0 – méthyle, 1 – éthyle, 2 – n-propyle

Deux types de fonctions de distributions ont été utilisés : les histogrammes et les fonctions gamma. Les histogrammes ont été utilisés pour les attributs moléculaires contenant un nombre de valeurs possibles inférieur ou égal à trois, tandis que les fonctions gamma décrivent les attributs d'une portée de plus de trois valeurs possibles. Le nombre de paramètres des histogrammes est égal au nombre de valeurs possibles de l'attribut moléculaire moins 1 parce que la dernière valeur possible est toujours le complémentaire aux autres par rapport à 1. Les gazoles LCO sont donc caractérisés par 8 distributions d'attributs moléculaires dont le nombre total de paramètres indépendants est égal à 12.

V.2.3.2 Définition du schéma de construction de molécules

Après avoir choisi les attributs moléculaires et les fonctions de distributions respectives, il est nécessaire de définir le schéma de construction à employer pour construire les molécules. Dans le cadre des gazoles LCO, les molécules représentatives des gazoles LCO sont construites en utilisant le diagramme illustré dans la Figure V-1.

La distribution 1 est la première à être échantillonnée pour déterminer le type de molécule à construire. Si la molécule à construire est une molécule saturée, la distribution 3 est mise à contribution afin de déterminer le nombre de cyclohexanes qui composeront le noyau. Si le nombre de cycles est nul, autrement dit si la molécule à construire est une paraffine, la distribution 8 est utilisée afin d'établir sa longueur. Dans l'autre cas, le nombre

de chaînes latérales d'alkyle de la molécule naphtène est déterminé en échantillonnant la distribution 6 pour chaque carbone naphténique CH_2 de la molécule. Ensuite, pour chaque chaîne alkyle, la distribution 7 est mise à contribution pour déterminer la longueur de la chaîne.

Si la molécule à construire est une molécule aromatique, le nombre de benzènes et thiophènes est déterminé à partir des distributions 2 et 4, respectivement. Le nombre de benzènes est toujours supérieur à 1 afin d'éviter la création de molécules naphténiques par cette voie.

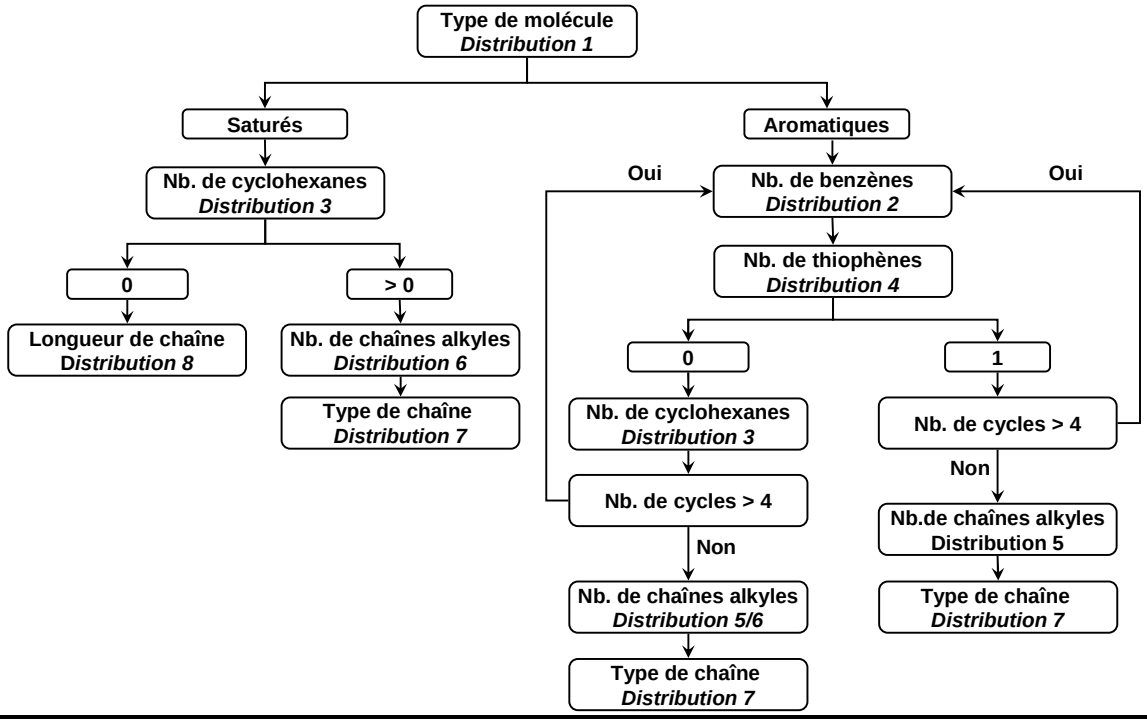


Figure V-1. Schéma de construction des molécules de gazoles LCO.

Dans le cas où le nombre de thiophènes est zéro, la distribution 3 est utilisée pour déterminer le nombre de cyclohexanes, tandis que pour les molécules thiophéniques la distribution 3 n'est pas utilisée. Les distributions 2, 3 et 4 sont échantillonnées jusqu'à ce que le nombre total de cycles soit inférieur ou égal à 4. Les distributions 5 et 6 sont ensuite utilisées pour définir le nombre de chaînes alkyles branchées aux cycles aromatiques/thiophéniques et naphténiques. Enfin, la distribution 7 est utilisée pour déterminer la longueur de chaîne pour chaque chaîne alkyle.

Finalement, il est important de souligner que les noyaux sont construits sur une carte hexagonale au lieu d'employer une bibliothèque préétablie de noyaux, comme cela a été effectué par Hudebine **[Hudebine & Verstraete, 2004]**.

Il est également important de souligner que le choix du diagramme de construction n'est pas anodin. En effet, pour la reconstruction des gazoles LCO, un diagramme de construction similaire à celui présenté dans la Figure III-3 (cf. chapitre III) avait initialement

été défini. Dans ce schéma, on choisissait de construire soit une molécule acyclique, soit une molécule avec un noyau. Pour la construction d'une molécule avec un noyau, on utilisait une distribution gamma pour déterminer le nombre de cycles de benzènes. Les naphtènes étaient donc construits à la suite de deux tirages, l'une conduisant à la construction d'une molécule cyclique et le second à une molécule ne contenant pas de cycles benzéniques. Dans la pratique, ce diagramme de construction conduisait à la génération de mélanges de molécules dont certaines propriétés, notamment la spectrométrie de masse, étaient toujours très éloignées des données expérimentales. La distribution gamma ne permettait en effet pas satisfaire la teneur en naphtènes et la distribution des aromatiques (mono-, di-, tri- et tétra-aromatiques). Le diagramme de construction a donc été modifié afin de découpler ces deux contraintes. Cet exemple permet d'illustrer que plusieurs diagrammes de construction peuvent être établis, mais certains ne permettent pas de satisfaire toutes les contraintes analytiques simultanément. Le modélisateur doit établir un diagramme de construction qui permet non seulement de construire des molécules chimiquement possibles, mais qui permet également de représenter adéquatement les distributions des blocs structuraux présents dans la coupe pétrolière à reconstruire.

V.2.3.3 Choix des filtres analytiques

Les filtres analytiques sont utilisés pour éliminer les molécules ayant de propriétés inadéquates par rapport aux données analytiques. Dans le présent cas, les analyses utilisées comme filtres analytiques sont :

- L'analyse élémentaire.
- La RMN ^{13}C.
- La spectrométrie de masse.
- La distillation simulée.

L'analyse élémentaire et la RMN ^{13}C sont utilisées pour éliminer les molécules qui possèdent des éléments dont la valeur expérimentale est nulle. Par exemple, si la teneur en soufre est nulle, toutes les molécules soufrées seront éliminées. De la même manière, les molécules ayant une famille de spectrométrie de masse qui n'existe pas dans l'analyse correspondante sont supprimées.

Enfin, le filtre associé à la distillation simulée est utilisée pour empêcher la formation de molécules dont la température normale d'ébullition est inférieure au point initial de la distillation moins cinq degrés ou supérieur au point final plus cinq degrés. Cette correction de cinq degrés est utilisée à cause de la reproductibilité analytique et du biais existant entre le point d'ébullition réel et celui donné par la courbe de distillation simulée **[ASTM D2887]**.

V.2.3.4 Choix de la taille du mélange et des paramètres de l'algorithme génétique

Finalement, il convient de définir le nombre de molécules du mélange à générer, ainsi que de choisir les paramètres de l'algorithme génétique. Le choix est fait de manière à trouver un compromis entre le temps de calcul et l'efficacité de l'estimation des paramètres. Le Tableau V-3 liste les valeurs utilisées pour reconstruire les gazoles LCO. En ce qui concerne la fonction objectif, il a été considéré que les poids associés aux propriétés sont égal à 1.

Tableau V-3. Le nombre de molécules du mélange et les valeurs des paramètres de l'algorithme génétique utilisées lors de la reconstruction stochastique de gazoles LCO.

Numéro	Paramètres	Valeur
1	Nombre de molécules dans le mélange par individu	5000
2	Nombre d'itérations de l'algorithme	100
3	Nombre d'individus initiaux de la population	2048
4	Pourcentage maximum de molécules refusées	50
5	Pourcentage de paramètres sujet à la mutation par individu	25
6	Nombre de croisement (Cross-over)	1
7	Pourcentage de parents qui survivent (Élitisme)	50
8	Nombre minimum d'individus	256
9	Vitesse de réduction du nombre des individus	1
10	Fréquence de la réévaluation de parents	2

Les paramètres des distributions ont été donc estimés pendant 100 itérations en utilisant une population initiale de 2048 individus (ensembles de paramètres). Pour représenter chaque individu, un mélange de 5000 molécules est généré en échantillonnant les distributions par une méthode de Monte Carlo. Afin d'éviter un échantillonnage démesurée, l'algorithme peux refuser au maximum 2500 molécules (50% de la taille du mélange). Lorsque la 2500éme molécule est refusée, l'individu lié à cet ensemble de paramètres est directement éliminé de la population d'individus étant donné que les distributions échantillonnées semblent conduire à des molécules qui sont soit incohérentes, soit filtrées sur leurs propriétés. A chaque itération, les 50% individus avec les plus grandes valeurs de la fonction objectif sont écartées de la population tandis que les individus restants sont combinés, deux à deux, par un point de croisement afin de créer leurs progénitures. Chaque couple de parents donne donc lieu à deux enfants. Sur les enfants, une mutation en un seul point a été appliquée à chaque paramètre, avec une probabilité de mutation de 25%. La nouvelle génération est donc composée à 50% des parents et à 50% des enfants. Afin de diminuer le temps d'optimisation, la population est réduite de moitié (vitesse de réduction = 1) aux itérations 2, 4, 8, 16 puis toutes les 16 itérations avant la reproduction des parents

jusqu'à atteindre le nombre minimal de 256 individus. Pour plus information sur choix des valeurs des paramètres de l'algorithme, le lecteur est invité à consulter la section III.1.9.2.

La Figure V-2 donne l'évolution de la valeur de la fonction objectif du meilleur individu, autrement dit de l'ensemble de paramètres conduisant à la plus faible valeur de fonction objectif, ainsi que de la moyenne des valeurs des fonctions objectif de tous les individus au cours de l'estimation des paramètres des distributions pour le gazole LCO S5002.

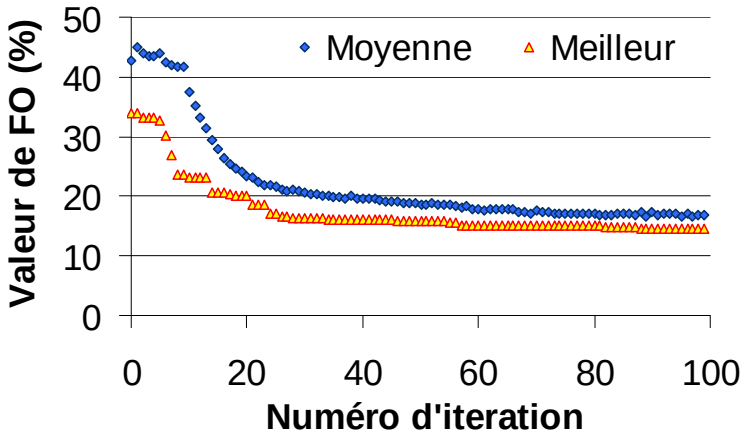


Figure V-2 . Évolution de la valeur de la fonction objectif du meilleur individu et de la moyenne des valeurs de la fonction objectif des N individus au cours de l'estimation des paramètres des distributions pour le gazole LCO S5002.

D'après cette figure, on remarque que la valeur de la fonction objectif du meilleur individu et la moyenne des valeurs des fonctions objectifs diminuent au cours de la simulation. Pour le meilleur individu, la valeur de la fonction objectif stabilise autour 14% alors qu'initialement, elle était de l'ordre de 35%, tandis que la moyenne des fonctions objectifs diminuent de 40% jusqu'à 16%. On observe une diminution de importante de la fonction objectif au début de l'optimisation et une stagnation de la valeur de fonction objectif à partir de la 60éme itération. Le meilleur individu n'atteint pas la valeur nulle pour sa fonction objectif ce qui laisse présager que certaines propriétés du mélange sont éloignées des données expérimentales.

V.2.3.5 Résultats obtenus après l'étape de reconstruction stochastique

Les résultats issus de la reconstruction stochastique concernent, tout d'abord, les valeurs des distributions des blocs structuraux après estimation des paramètres, puis les caractéristiques des mélanges représentatifs de deux gazoles LCO, notamment le gazole S4720B et le gazole S5002. Le gazole S5002 est plus aromatique que le gazole S4720B, contient moins d'hydrogène et contient un peu plus de soufre (cf. Tableau V-1). Par contre, son point final de distillation est plus faible, il contiendra donc des molécules de plus faible

nombre de carbone. De ce fait, le gazole S5002 contient plus de benzothiophènes que de dibenzothiophènes, à l'inverse du gazole S4720B **[López-García, 2000]**.

Le Tableau V-4 donne les valeurs des paramètres de ces distributions. A partir des valeurs de distributions, il est possible d'extraire des informations sur les caractéristiques des mélanges générés par la méthode de reconstruction stochastique.

Tableau V-4. Valeurs des paramètres des distributions après estimation pour les gazoles S4720B et S5002.

		Après estimation	
		S4720B	**S5002**
- Distribution 1 -	Attribut "Saturés"	0.310	0.151
Type de molécule	*Attribut "Aromatiques"* ††	*0.690*	*0.849*
- Distribution 2 -	Valeur α	1.341	1.294
Nombre de benzènes	Valeur β	0.902	0.546
	Valeur de la moyenne μ ††	*1.21*	*0.71*
	Valeur de l'écart-type σ ††	*1.04*	*0.62*
- Distribution 3 -	Valeur α	0.631	0.745
Nombre de cyclohexanes	Valeur β	1.184	0.623
	Valeur de la moyenne μ ††	*0.75*	*0.46*
	Valeur de l'écart-type σ ††	*0.94*	*0.53*
- Distribution 4 -	Attribut "0"	0.870	0.892
Nombre de thiophènes	*Attribut "1"* ††	*0.130*	*0.108*
- Distribution 5 -	Attribut "Non"	0.714	0.698
Degré de substitution par des chaînes alkyles (aromatiques)	*Attribut "Oui"* ††	*0.286*	*0.302*
- Distribution 6 -	Attribut "Non"	0.381	0.480
Degré de substitution par des chaînes alkyles (saturés)	*Attribut "Oui"* ††	*0.619*	*0.520*
- Distribution 7 -	Attribut "Méthyle"	0.216	0.314
Type de chaîne alkyle	Attribut "Éthyle"	0.442	0.648
	Attribut "N-propyle" ††	*0.342*	*0.038*
- Distribution 8 -	Valeur α	1.397	2.467
Longueur des paraffines	Valeur β	3.858	2.309
	Valeur de la moyenne μ ††	*5.39*	*5.69*
	Valeur de l'écart-type σ ††	*4.56*	*3.63*
	Temps de calcul ‡ (h) :	14.6	12.3

‡ Les paramètres en italique sont des paramètres qui sont calculés à partir des paramètres indépendants du modèle qui sont, eux, en police normale. Pour le cas des lois gamma, les valeurs moyennes et l'écart-type peuvent être calculés à partir des relations suivantes : $\mu = \alpha . \beta$ et $\sigma^2 = \alpha . \beta^2$. Les estimations des paramètres ont été effectuées sur un Intel Xeon W3530 2.80GHz.

Le mélange représentatif du gazole S4720B est constitué par deux tiers de molécules aromatiques et un tiers de molécules saturés. Les molécules aromatiques ont en moyenne 2.21 (les noyaux aromatiques ont toujours un benzène) benzènes par noyau, et environ deux tiers des aromatiques ont entre 1.17 et 3.25 benzènes par noyau. En moyenne, 13% des molécules aromatiques possèdent un thiophène, tandis que les autres 87% ont 0.75 cyclohexanes par noyau. Dans le cas des saturés, les molécules possèdent en moyenne 0.75 cycles par noyau. Ces valeurs moyennes sont approximatives à cause de la contrainte sur le nombre maximum de cycles par noyau. En ce qui concerne les chaînes alkyles, celles-ci sont plus reliées aux cyclohexanes qu'aux cycles aromatiques. En moyenne, 62% des atomes périphériques du cyclohexane sont connectés à une chaîne alkyle, tandis que seulement 29% des atomes périphériques des cycles aromatiques (benzène + thiophène) sont substitués. Les chaînes éthyle (44%) et n-propyle (34%) se trouvent plus souvent que les chaînes méthyle (22%). La longueur moyenne des paraffines est de 13.4 (taille minimale + valeur moyenne = 8 + 5.4) atomes de carbone, tandis qu'environ deux tiers des paraffines possèdent entre 8.8 et 18.0 atomes de carbone.

Dans le cas du gazole S5002, le mélange est composé par 85% de molécules aromatiques et 15% de molécules saturées. Les molécules aromatiques possèdent en moyenne 1.71 benzènes par noyau et environ deux tiers des aromatiques ont entre 1.09 et 2.33 benzènes par noyau. Pour les aromatiques, 11% de ces molécules possèdent un noyau thiophénique et les autres 89% ont en moyenne 0.46 cyclohexanes par noyau. Les molécules saturées contiennent en moyenne 0.46 cyclohexanes par noyau. Les chaînes alkyles sont connectées sur 52% d'atomes de carbone périphériques des cyclohexanes et sur 30% d'atomes de carbone aromatiques périphériques. Les noyaux sont majoritairement substitués par des chaînes éthyles (65%), également par des chaînes méthyles (31%), mais très peu par des chaînes n-propyle (4%). Enfin, les paraffines ont une longueur moyenne de 13.7 (8 + 5.7) atomes de carbone, et environ deux tiers des paraffines possèdent entre 10.1 et 17.3 atomes de carbone.

Les valeurs des paramètres suggèrent donc que :

- Le gazole S5002 est surtout constitué par des molécules monoaromatiques et diaromatiques alors que les aromatiques du gazole S4720B sont reparties entre mono-, di- et triaromatiques.
- Les molécules saturées du gazole S5002 sont plutôt de nature paraffinique, tandis que dans le cas du gazole S4720B la quantité des naphtènes doit être plus importante par rapport aux paraffines.
- Le nombre de chaînes alkyles est équivalent entre les deux gazoles. Néanmoins, les molécules du gazole S5002 contiennent majoritairement de

chaînes éthyle et méthyle, tandis que le gazole S4720B présente une distribution plus uniforme entre le trois types de chaîne.

- La longueur des paraffines est équivalente entre le deux gazoles, mais la distribution est plus large pour le gazole S4720B.

Dans le Tableau V-4 est aussi montré le temps de calcul utilisé lors de l'estimation des valeurs des paramètres. Le temps de calcul a été réduit par rapport à celui annoncé par Hudebine dans sa thèse (69 heures) surtout grâce à l'utilisation d'une machine plus puissante (Pentium II 350MHz vs Intel Xeon W3530 2.80GHz). Toutefois, l'estimation des paramètres reste une opération extrêmement lente. L'objectif de la thèse n'étant pas d'améliorer les temps de calcul des différentes étapes (par exemple, en comparant les performances de différents optimiseurs), mais de mettre au point une méthodologie de modélisation, l'amélioration de ces temps de calcul ne sera pas abordée lors de ce manuscrit. Une fois les distributions optimisées, celles-ci sont utilisées pour générer un mélange de 5000 molécules. La comparaison entres les données expérimentales et les caractéristiques des mélanges représentatifs des deux gazoles est montrée dans le Tableau V-5.

D'après les données analytiques présentées dans ce tableau, les deux gazoles présentent des différences au niveau moléculaire, même si leurs analyses globales sont assez proches. Par exemple, la teneur en soufre est très proche entre les deux gazoles, mais la teneur en benzothiophène ($C_nH_{2n-10}S$) et en dibenzothiophène ($C_nH_{2n-16}S$) sont complètement différentes. Malgré ces différences, la méthode est capable de s'adapter aux caractéristiques des deux gazoles. Cela devient évident lorsque les données analytiques sont comparées avec les paramètres des distributions optimisées (cf. Tableau V-4).

D'après les données analytiques, la teneur en aromatiques (somme des familles de spectrométrie de masse C_nH_{2n-6} à $C_nH_{2n-16}S$) du gazole S5002 est supérieur à celle du S4720B ce qui est cohérent avec les valeurs estimées des paramètres. Ces cohérences sont également observées dans la teneur en paraffines (C_nH_{2n+2}), en naphtènes (C_nH_{2n}, $C_nH_{2n(-2,-4)}$), en monoaromatiques (C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n-8}, C_nH_{2n-10}), en diaromatiques (C_nH_{2n-12}, C_nH_{2n-14}, C_nH_{2n-16}) et en triaromatiques (C_nH_{2n-18}, C_nH_{2n-20} et plus). Cela montre que les molécules construites sont des molécules caractéristiques des composés chimiques rencontrés dans les deux gazoles LCO.

Intéressons nous maintenant aux caractéristiques des mélanges obtenus à partir des distributions optimisées. Pour les deux gazoles, les propriétés du mélange sont globalement en bon accord avec la plupart des données analytiques. La composition élémentaire est bien représentée.

Tableau V-5. Comparaison entre les données expérimentales et les résultats obtenus après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) pour les deux gazoles LCO.

		S4720B		**S5002**	
		Expérimentale	**RS**	**Expérimentale**	**RS**
Analyse élémentaire					
Carbone	(% poids)	88.1	87.6	88.8	88.1
Hydrogène	(% poids)	10.4	10.9	9.5	10.1
Soufre	(% poids)	1.5	1.6	1.7	1.8
RMN ^{13}C					
CH aromatique	(% atom.)	22.3	21.7	30.8	28.1
C aromatique condensé	(% atom.)	7.6	9.1	8.1	9.1
C aromatique substitué	(% atom.)	13.3	10.7	16.5	15.6
CH_3 saturé	(% atom.)	16.7	17.2	17.2	18.1
CH_2 saturé	(% atom.)	32.0	33.2	22.5	24.9
CH saturé	(% atom.)	7.7	8.1	4.8	4.3
C saturé	(% atom.)	0.4	0.0	0.1	0.0
Spectrométrie de masse					
C_nH_{2n+2}	(% poids)	13.1	13.4	10.5	10.7
C_nH_{2n}	(% poids)	9.9	11.2	6.0	3.8
$C_nH_{2n(-2,-4)}$	(% poids)	5.4	6.8	3.0	1.1
C_nH_{2n-6}	(% poids)	7.1	3.7	10.6	11.8
C_nH_{2n-8}	(% poids)	7.0	9.2	10.3	15.8
C_nH_{2n-10}	(% poids)	2.0	1.8	0.8	0.8
C_nH_{2n-12}	(% poids)	16.7	18.7	27.0	32.3
C_nH_{2n-14}	(% poids)	10.7	10.8	8.6	6.7
C_nH_{2n-16}	(% poids)	6.9	0.1	3.0	0.0
C_nH_{2n-18}	(% poids)	7.0	10.1	6.0	5.8
C_nH_{2n-20} et plus	(% poids)	4.6	3.2	4.3	0.1
$C_nH_{2n-10}S$	(% poids)	2.7	3.1	6.3	6.0
$C_nH_{2n-16}S$	(% poids)	6.9	8.0	3.6	5.1
Distillation simulée					
Point initial	(°C)	135	184	116	175
5 % poids	(°C)	207	211	196	179
10 % poids	(°C)	231	221	211	200
20 % poids	(°C)	264	255	231	232
30 % poids	(°C)	286	284	241	252
40 % poids	(°C)	305	313	256	279
50 % poids	(°C)	323	334	270	294
60 % poids	(°C)	342	357	284	311
70 % poids	(°C)	361	379	302	328
80 % poids	(°C)	381	398	323	345
90 % poids	(°C)	403	417	346	365
95 % poids	(°C)	418	426	362	376
Point final	(°C)	454	435	402	385

Les signatures RMN ^{13}C sont globalement bien représentées, même si on remarque une tendance pour créer de noyaux trop condensés (surestimation du carbone aromatique condensé). Néanmoins, certaines caractéristiques physico-chimiques du mélange sont éloignées des analyses expérimentales, notamment la teneur en certaines familles de spectrométrie de masse, et quelques points de la courbe de distillation simulée.

Pour la spectrométrie de masse, ces écarts peuvent s'expliquer par trois causes différentes. La première est liée à des incohérences entre deux analyses ce qui peut, par exemple, être le cas de la teneur en soufre et des teneurs en benzothiophènes et dibenzothiophènes. En effet, l'analyse élémentaire mesure la teneur en soufre par fluorescence X, une méthode très robuste et précise, tandis que la spectrométrie de masse utilisée comptabilise les molécules dont le motif de base est un benzothiophène ou un dibenzothiophène. Outre le fait que la spectrométrie de masse est moins précise, elle ne prendra en pas compte les molécules contenant du soufre sous une autre forme (thiophènes alkylés ou naphthobenzothiophènes), ni les molécules non-ionisées. Dans ces cas, la quantification obtenue par normalisation sera donc biaisée. Ainsi, la méthode de reconstruction sera obligée de s'éloigner de l'une des analyses pour pouvoir satisfaire l'autre.

La deuxième cause des écarts concerne les contraintes imposées par le choix des attributs moléculaires et de leurs fonctions de distributions. Dans le cas présent, il a été imposé que la distribution des cyclohexanes soit identique entre les molécules saturées et les aromatiques, ce qui n'est pas vérifié dans les données analytiques. Une solution possible pourrait être d'introduire des attributs plus moléculaires. Cependant, cela aurait augmenté le nombre de paramètres à estimer, ce qui peut conduire à un problème de sur-paramétrage.

La troisième origine des écarts est liée à la méthode de construction de molécules, notamment dans la construction de noyaux. Par exemple, lors de l'assemblage de cycles sur la carte hexagonale, les benzènes sont placés avant les cyclohexanes. Dans cette configuration, certaines molécules, comme 9,10 – dihydroanthracène ou 9,10 – dihydrophénanthrène, ne peuvent pas être générées ce qui rend très difficile voire impossible d'obtenir une correspondance entre les caractéristiques du mélange et la spectrométrie de masse.

Les déviations de la courbe de distillation simulée peuvent être causées par certaines des hypothèses utilisées au cours de son calcul. Le point d'ébullition des molécules est obtenu à l'aide d'une méthode de contribution de groupes. La courbe de distillation simulée est calculée en supposant que les molécules sont parfaitement séparées par les points d'ébullition, ce qui n'est pas strictement vrai, en particulier dans la région proche du point d'ébullition initial et final. En effet, cette hypothèse fait que la courbe de distillation simulée présente un comportement quasi-linéaire ce qui ne permet pas de retrouver les ruptures de

pente caractéristiques autour des points initial et final. Pour que la courbe de distillation soit au moins bien représentée dans la région des fractions entre 5% et 95%, les points initial et final ont été défavorisés par rapport aux autres points. Ainsi, la méthode de reconstruction a été forcée à construire les molécules avec un point d'ébullition entre 180°C et 435°C pour le gazole S4720B et entre 175°C et 385°C pour le gazole S5002.

Même si les caractéristiques des mélanges de molécules ne sont pas parfaites, elles sont quand même suffisamment proches des données expérimentales pour que les mélanges puissent servir de base initiale à la méthode de maximisation d'entropie.

V.2.4 Étape de reconstruction par maximisation d'entropie

Après avoir généré le mélange équimolaire de molécules, la méthode de reconstruction par maximisation d'entropie (RME) est utilisée pour améliorer les propriétés du mélange par ajustement des fractions molaires. L'ajustement se fait à travers les étapes suivantes :

- Lecture des données analytiques. Pour rappel, les analyses utilisées sont l'analyse élémentaire, l'analyse RMN ^{13}C, la spectrométrie de masse et la distillation simulée.
- Lecture de la base initiale de molécules, autrement dit les molécules générées par reconstruction stochastique.
- Filtrage de la base initiale pour éliminer les molécules qui ne peuvent pas être présentes dans le mélange final. Étant donné que le filtrage a été faite dans l'étape de reconstruction stochastique, cette opération ne filtre pas de molécules dans la méthode de couplage RS/RME.
- Création de la matrice de contraintes associées aux données analytiques. Dans le cas présent, la matrice est constituée par 37 contraintes (1 pour la somme des fractions molaires, 3 pour l'analyse élémentaire, 7 pour la RMN ^{13}C, 13 pour la spectrométrie de masse et 13 pour la distillation simulée).
- Détermination des fractions molaires par maximisation du critère d'entropie.

V.2.4.1 Résultats obtenus après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie

Les résultats principaux obtenus par la RME sont liés à la distribution des fractions molaires des molécules et des propriétés du mélange issu de cette étape.

Intéressons nous, tout d'abord, aux fractions molaires des molécules. La Figure V-3 montre la distribution des fractions molaires pour les gazoles S4720B et S5002. Le trait noir sur les deux graphiques correspond à la distribution uniforme avant l'étape de RME (x_i =

1/5000 = $2x10^{-4}$). Il est possible, dans les deux cas, d'observer une dispersion assez forte des fractions molaires. Pour le gazole S4720B, les fractions molaires varient entre $1x10^{-36}$ et $3x10^{-2}$ tandis que pour le gazole S5002, la variation est encore plus marquée avec des fractions pouvant aller de $3x10^{-2}$ à $3x10^{-40}$.

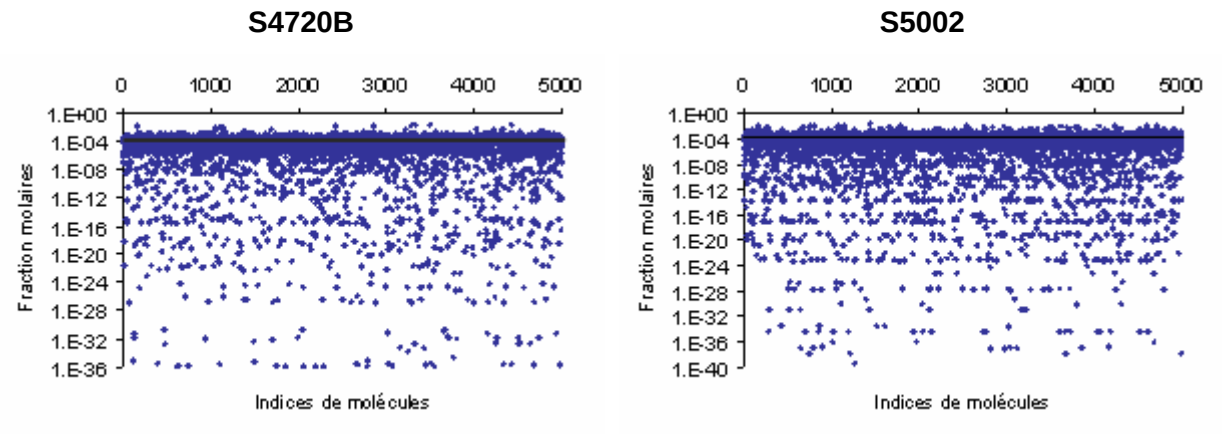


Figure V-3. Distributions des fractions molaires après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les gazoles S4720B et S5002.

Comme il a été mentionné par Hudebine **[Hudebine, 2003]**, ce phénomène de dispersion peut provenir des trois situations distinctes : les caractéristiques du mélange étaient initialement très éloignées des données expérimentales ; le nombre important de contraintes a été introduit dans le système ; des incohérences existent entre deux ou plusieurs analyses expérimentales. Dans notre cas, ces trois situations sont observées. Au niveau des caractéristiques initiales du mélange, certaines propriétés, notamment les familles de spectrométrie de masse et la courbe de distillation, sont éloignées des données expérimentales. Le nombre de contraintes de la matrice s'élève à 37 ce qui représente un nombre important de contraintes à respecter. En ce qui concerne les analyses expérimentales, la teneur en soufre et la teneur en familles soufrées de la spectrométrie de masse peuvent être incohérentes entre elles, comme décrit dans la section précédente. La même chose est vraie entre la teneur en hydrogène et l'analyse RMN ^{13}C. En effet, pour le gazole S4720B, la teneur en hydrogène est de 10.4 % poids selon l'analyse élémentaire, tandis que l'analyse RMN ^{13}C conduit à une teneur en hydrogène recalculée de 10.7 % poids. Pour le gazole S5002, l'analyse élémentaire indique une teneur en hydrogène de 9.5 % poids, tandis que cette coupe pétrolière contient 9.9 % poids d'hydrogène selon l'analyse RMN ^{13}C.

Regardons maintenant les propriétés du mélange obtenu après la reconstruction par maximisation d'entropie. Le Tableau V-6 montre la comparaison entres les données expérimentales et les caractéristiques des mélanges représentatifs des deux gazoles après la RME.

Tableau V-6. Comparaison entre les données expérimentales et les résultats obtenus après reconstruction la reconstruction par maximisation d'entropie (RS/RME) pour les deux gazoles LCO.

		S4720B		S5002	
		Expérimentale	**RS/RME**	**Expérimentale**	**RS/RME**
Analyse élémentaire					
Carbone	(% poids)	88.1	87.9	88.8	88.6
Hydrogène	(% poids)	10.4	10.6	9.5	9.7
Sulfure	(% poids)	1.5	1.5	1.7	1.7
RMN ^{13}C					
CH aromatique	(% atom.)	22.3	22.2	30.8	30.4
C aromatique condensé	(% atom.)	7.6	8.6	8.1	9.9
C aromatique substitué	(% atom.)	13.3	13.2	16.5	16.0
CH_3 saturé	(% atom.)	16.7	16.6	17.2	17.0
CH_2 saturé	(% atom.)	32.0	31.9	22.5	22.3
CH saturé	(% atom.)	7.7	7.6	4.8	4.5
C saturé	(% atom.)	0.4	0.0	0.1	0.0
Spectrométrie de masse					
C_nH_{2n+2}	(% poids)	13.1	13.1	10.5	10.6
C_nH_{2n}	(% poids)	9.9	9.9	6.0	6.2
$C_nH_{2n(-2,-4)}$	(% poids)	5.4	5.4	3.0	3.2
C_nH_{2n-6}	(% poids)	7.1	7.2	10.6	10.9
C_nH_{2n-8}	(% poids)	7.0	7.1	10.3	10.7
C_nH_{2n-10}	(% poids)	2.0	2.1	0.8	1.2
C_nH_{2n-12}	(% poids)	16.7	16.7	27.0	27.2
C_nH_{2n-14}	(% poids)	10.7	10.7	8.6	8.8
C_nH_{2n-16}	(% poids)	6.9	6.9	3.0	0.0
C_nH_{2n-18}	(% poids)	7.0	6.9	6.0	6.0
C_nH_{2n-20} et plus	(% poids)	4.6	4.5	4.3	5.3
$C_nH_{2n-10}S$	(% poids)	2.7	2.7	6.3	6.5
$C_nH_{2n-16}S$	(% poids)	6.9	6.9	3.6	3.6
Distillation simulée					
Point initial	(°C)	135	184	116	175
5 % poids	(°C)	207	203	196	178
10 % poids	(°C)	231	224	211	201
20 % poids	(°C)	264	256	231	218
30 % poids	(°C)	286	284	241	241
40 % poids	(°C)	305	305	256	252
50 % poids	(°C)	323	324	270	268
60 % poids	(°C)	342	343	284	284
70 % poids	(°C)	361	362	302	302
80 % poids	(°C)	381	389	323	320
90 % poids	(°C)	403	410	346	358
95 % poids	(°C)	418	428	362	383
Point final	(°C)	454	435	402	385

Pour les deux gazoles, les caractéristiques du mélange sont très proches des données expérimentales ce qui représente une amélioration des propriétés par rapport aux mélange issu de la reconstruction stochastique. L'analyse élémentaire et la RMN ^{13}C sont très bien représentées, même s'il existe quelques légers écarts, notamment au niveau de la teneur en carbone aromatique condensé, à cause des incohérences des analyses. En ce qui concerne la spectrométrie de masse, une nette amélioration est observée pour les deux gazoles. Dans le cas du gazole S5002, on peut néanmoins remarquer de légers écarts, notamment au niveau de la famille des Acénaphtylènes/ Fluorènes (C_nH_{2n-16}). Cela est dû au fait qu'aucune molécule de cette famille n'a été créée dans l'étape de reconstruction stochastique.

Pour la courbe de distillation, une nette amélioration est également observée par rapport aux résultats obtenus après la reconstruction stochastique. Néanmoins, certains points de la courbe, notamment ceux proches du point initial et du point final, présentent des déviations par rapport aux données analytiques. Ces déviations sont causées par les hypothèses faites au niveau du calcul du point d'ébullition (séparation idéale des molécules), ainsi que de la modification introduite dans le point initial et final de la courbe.

V.2.5 Conclusions sur la reconstruction moléculaire

La méthode de couplage RS/RME a été utilisée pour générer la représentation moléculaire des gazoles S4720B et S5002 à partir des analyses expérimentales et des hypothèses heuristiques définies dans la section V.2.2. Les analyses expérimentales utilisées sont la composition élémentaire (C, H, S), les signatures RMN ^{13}C, la spectrométrie de masse et la distillation simulée.

Le mélange équimolaire de molécules a été généré à partir de la méthode de reconstruction stochastique en utilisant les distributions d'attributs de molécules, le schéma de construction et les valeurs estimées des paramètres des distributions qui ont été décrit dans les sections V.2.3.1, V.2.3.2 et V.2.3.4, respectivement. Pour les deux gazoles, les propriétés du mélange équimolaire sont proches des données analytiques. Néanmoins, certaines propriétés, notamment la spectrométrie de masse et la distillation simulée ont des écarts significatifs par rapport aux données analytiques. Ces écarts sont causés soit par les contraintes imposées par le choix des attributs moléculaires et la méthode de construction de molécules (utilisation de carte hexagonale), soit par des incohérences entre deux ou plusieurs analyses expérimentales (analyse élémentaire vs spectrométrie de masse), soit par les hypothèses simplificatrices dans le calcul de propriétés (distillation simulée).

Malgré ces écarts, le mélange équimolaire de molécules est une bonne base initiale pour la reconstruction par maximisation d'entropie (RME). La RME ajuste les fractions molaires des molécules afin d'améliorer les propriétés du mélange représentatif des gazoles. Pour les deux gazoles, les propriétés des mélanges ont été nettement améliorées après l'étape de RME. Néanmoins, certaines familles de la spectrométrie de masse, ainsi que certains points de la courbe de distillation ont de légers écarts par rapport aux données expérimentales.

Même s'il existe des écarts, les mélanges issus de la méthode de couplage RS/RME peuvent être considérés comme une représentation moléculaire adéquate des gazoles S4720B et S5002.

V.3 Simulation stochastique des réactions d'hydrotraitement

Une fois les mélanges représentatifs de molécules générés, les réactions d'hydrotraitement sont simulées par la méthode de simulation stochastique. Pour pouvoir le faire, il est nécessaire de reprendre les différentes étapes développées précédemment dans la partie théorique (cf. Chapitre IV) :

- Choisir les types de réactions.
- Choisir les paramètres de réactivité.
- Définir les paramètres de simulation.
- Discrétiser le mélange de molécules réactives.

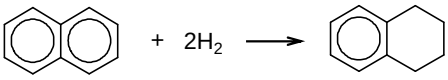
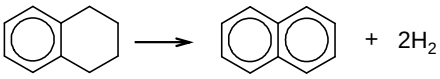
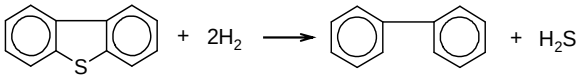
Les données expérimentales utilisées au long de cette section ont été obtenues au cours d'études antérieures menées à l'IFP Énergies nouvelles sur l'hydrotraitement de gazoles **[López-García, 2000]**. Les essais expérimentaux d'hydrotraitement (HDT) ont été effectués dans un réacteur à lit fixe à 320 °C et sous une pression partielle d'hydrogène de 70 bars. La vitesse volumique horaire (VVH) du liquide a été variée de 0,75 à 2 h^{-1} pendant les essais.

V.3.1 Choix des types de réactions

Les principales réactions impliquées dans ce procédé sont l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrogénation de cycles aromatiques (HDA) et des oléfines, ainsi que l'hydrodésazotation (HDN). Les réactions d'hydrodésazotation et d'hydrogénation d'oléfines sont néanmoins négligées car les mélanges représentatifs des gazoles LCO ne contiennent pas des molécules azotées et d'oléfines. Pour la même raison, l'hydrodésulfuration se limite aux structures hétérocycliques. Dans les conditions d'hydrotraitement, l'hydrogénation des

cycles aromatiques est thermodynamiquement limitée. C'est pourquoi, il est nécessaire de prendre en compte la déshydrogénation des cycles saturés. Les réactions utilisées pour simuler l'hydrotraitement de gazoles LCO, ainsi que leurs règles de réaction sont présentées dans le Tableau V-7.

Tableau V-7. Types de réactions utilisées pour simuler l'hydrotraitement des gazoles LCO.

Type de réactions	Réglés de réaction
Hydrogénation d'un cycle aromatique 	Hydrogénation d'un cycle aromatique à un cycle saturé (cycle par cycle).
Déshydrogénation d'un cycle saturé 	Déshydrogénation d'un cycle saturé à un cycle aromatique (cycle par cycle).
Hydrodésulfuration de structures hétérocycliques 	Extraction de l'atome de soufre d'un cycle thiophène sous forme de H_2S.

Un point important à souligner ici concerne l'utilisation du terme cycle aromatique. Les molécules générées dans l'étape de reconstruction moléculaire peuvent contenir jusqu'à cinq types de cycles avec un caractère aromatique (benzène, thiophène, pyrrole, pyridine et furane). Néanmoins, ici le terme cycle aromatique est considère comme un synonyme de benzène.

V.3.2 Choix des paramètres de réactivité

Une fois les types de réactions choisis, il est nécessaire de définir les paramètres de réactivités de chaque type de réaction. Pour la simulation d'hydrotraitement des gazoles, nous considerons que toutes les réactions sont de premier ordre par rapport aux molécules réactives hydrocarbonées.

Dans le cas des réactions d'hydrogénation de cycles aromatiques et de cycles saturés, il a été décidé d'utiliser une approche proposée par Korre et coll. **[Korre, 1994 ; Korre et al., 1994]**. Les auteurs proposent de calculer les réactivités d'hydrogénation (R_{Hydro}) et de déshydrogénation ($R_{Deshydro}$) à partir des équations suivantes :

$$R_{Hydro} = k_{Hydro} p_{H_2}^{n_H} = k_{sr} K_{ads} p_{H_2}^{n_H} \qquad \text{Équation V-1}$$

$$R_{Deshydro} = k_{Deshydro} = \frac{k_{Hydro}}{K_{eq}} = \frac{k_{sr} K_{ads}}{K_{eq}} \qquad \text{Équation V-2}$$

où :

– k_{Hydro} représente la constante cinétique de premier ordre de la réaction d'hydrogénation.

- $k_{Deshydro}$ représente la constante cinétique de premier ordre de la réaction de déshydrogénation.
- k_{sr} représente la constante cinétique de la réaction de surface, $mol^{-1}kg^{-1}_{cat}\ s^{-1}atm^{-n}$.
- K_{ads} représente la constante d'adsorption, l mol^{-1}.
- K_{eq} représente la constante d'équilibre, mol mol^{-1} atm^{-n}.
- p_{H2} représente la pression partielle d'hydrogène, atm.
- n_H représente le nombre de molécules d'hydrogène qui participent à l'hydrogénation.

Pour déterminer les trois constantes k_{sr} K_{ads} et K_{eq}, trois corrélations QS/RC (*Quantitative Structure/Reactivity Correlations*) ont été développées à partir des travaux de Korre et coll. c. Les constantes sont donc calculées à partir des équations suivantes :

$$\ln(k_{sr}) = a - 7.06\, n_H^b - 0.13\left|\Delta H_R^0\right| - cN_{TR} \qquad \text{Équation V-3}$$

$$\ln(K_{ads}) = 1.15 + 0.616\, N_{AR} + 0.330\, N_{SR} \qquad \text{Équation V-4}$$

$$\ln(K_{eq}) = 2.952 - 13.215\, n_H + 0.625\left|\Delta H_R^0\right| - 0.784\, N_{SR} \qquad \text{Équation V-5}$$

où :

- n_H représente le nombre de molécules d'hydrogène qui participent à l'hydrogénation.
- ΔH^0_R représente l'enthalpie de réaction à 25°C, kcal/mol.
- N_{TR} représente le nombre de thiophènes autour du cycle à hydrogéner.
- N_{AR} représente le nombre de cycles aromatiques de la molécule à hydrogéner.
- N_{SR} représente le nombre de cycles saturés de la molécule à hydrogéner.
- a, b et c sont des paramètres ajustables.

Basées sur le concept LFER (*Linear Free Energy Relationships*) **[Hammett, 1937]**, les QS/RC permettent de corréler les paramètres de la famille de réaction avec des indices de réaction qui peuvent être estimés à partir de la structure de la molécule. Korre et coll. **[Korre, 1994 ; Korre et al., 1994]** ont montré que n_H et ΔH^0_R peuvent être utilisés comme indices de réaction pour estimer la constante cinétique de la réaction de surface d'hydrogénation et la constante d'équilibre.

Dans le présent travail, le N_{TR} a été ajouté en tant qu'indice de réaction de la corrélation QS/RC associé à la constante cinétique de la réaction de surface k_{sr} développé par Korre et coll. Cet indice de réaction s'explique par le fait que l'hydrogénation d'un noyau aromatique est affectée par la présence d'un thiophène, comme observé dans la cinétique

d'hydrodésulfuration **[Girgis & Gates, 1991 ; Stanislaus & Cooper, 1994]**. Pour l'indice de réaction n_H, un exposant a été ajouté afin d'améliorer la prédiction de la constante de vitesse de monoaromatiques. Le paramètre de N_{TR} (paramètre c), l'exposant de n_H (paramètre b) et le point d'intersection de l'équation (paramètre a) sont des paramètres ajustables tandis que les autres valeurs proviennent directement de la corrélation développée par Korre et coll. **[Korre, 1994 ; Korre et al., 1994]**. Les paramètres a, b et c ont été obtenus par minimisation de la différence entre les données expérimentales associées au gazole S4720B et les valeurs calculées qui sont présentées dans la section V.3.5.1. Le Tableau V-8 montre les valeurs obtenues après l'ajustement aux données expérimentales.

Tableau V-8. Les valeurs des paramètres a, b et c après ajustement aux données du gazole S4720B.

Paramètres ajustables	Valeurs
a	-5.80
b	1.18
c	2.80

L'enthalpie de réaction à 25°C utilisée dans ces corrélations QS/RC est calculée par une méthode de contribution de groupe basée sur la méthode de Benson **[Benson et al., 1969]**. Dans notre méthode, les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation sont classées en quatre groupes selon le nombre et la position de cycles aromatiques (benzènes) qui entourent le cycle à hydrogéner ou à déshydrogéner : benzéniques ; naphtaléniques ; anthracéniques et phénanthréniques. Pour chaque groupe, les atomes de carbone aromatiques et naphténiques ont été associé à une valeur de contribution qui a été déterminée à partir de la méthode Benson **[Benson et al., 1969]**. Ainsi, la valeur d'enthalpie de réaction est fonction du nombre et de la position des cycles aromatiques autour du cycle à transformer, ainsi que du type d'atomes de ce cycle.

En ce qui concerne le calcul de la constante d'adsorption, la corrélation QS/RC utilisée correspond à celle développée par Korre et coll. **[Korre, 1994 ; Korre et al., 1994]**. La constante d'adsorption est calculée directement à partir du nombre de benzènes et de cyclohexanes de la molécule.

L'estimation des valeurs des constantes d'équilibres était initialement effectué à partir de la corrélation QS/RC développée par Korre et coll. **[Korre, 1994 ; Korre et al., 1994]**. Néanmoins, cette corrélation conduisait à des écarts significatifs dans les constantes d'équilibres, notamment pour les équilibres MONO-SAT et DI-MONO. Pour contourner cet inconvénient, la corrélation QS/RC de Korre et coll. a été modifié. Pour cela, le nombre de cyclohexanes (N_{SR}) a été tout d'abord ajouté en tant qu'indice de réaction. Les paramètres de cette nouvelle corrélation QS/RC ont été ensuite ajustés aux valeurs expérimentales des constantes d'équilibre et d'enthalpie de réaction de 21 composés chimiques différentes. Ces

composés comprenaient les molécules d'anthracène, phénanthrène, naphtalène, benzène et leurs dérivés hydrogénés, comme par exemple 9,10-dihydroanthracène, 1,2,3,4-tétraphénanthrène, tétraline et cyclohexane. Les valeurs des constantes d'équilibre et des enthalpies de réaction qui ont été prises de la banque de données TRC.

En ce qui concerne l'hydrodésulfuration (HDS), la réaction d'HDS peut suivre deux voies réactionnelles différentes. Les composés thiophéniques peuvent être désulfurés, soit par hydrogénation du thiophène, ainsi qu'au moins un des cycles benzéniques qui l'entourent, suivie de l'élimination de l'atome de soufre (voie d'hydrogénation), soit par élimination directe de l'atome de soufre sans hydrogénation du cycle thiophénique (voie d'hydrogénolyse) **[Girgis & Gates, 1991 ; Stanislaus & Cooper, 1994]**. Cette voie d'hydrogénolyse constitue la principale voie pour les HDS de thiophènes, benzothiophènes et dibenzothiophènes, alors que les alkyl-dibenzothiophènes sont principalement transformés par la voie d'hydrogénation **[Girgis & Gates, 1991 ; Stanislaus & Cooper, 1994]**.

Dans le présent travail, les deux voies de HDS ont été gérées de façons différentes. Les réactions HDS par hydrogénolyse ont été classées en cinq familles selon la structure moléculaire du composé soufré réactif. Les cinq familles sont représentées dans le Tableau V-9. A chaque famille a été attribuée une constante cinétique (k_{HDS}), qui a été ajustée aux données expérimentales sur hydrotraitement de gazole S4720B (cf. section V.3.5.1). Les valeurs obtenues sont montrées dans le Tableau V-9. Comme les réactions sont de premier ordre par rapport aux molécules hydrocarbonées, la réactivité des réactions HDS par hydrogénolyse est (R_{HDS}) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$R_{HDS} = k_{HDS} \qquad \text{Équation V-6}$$

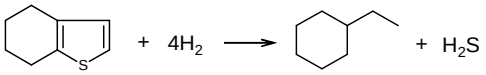
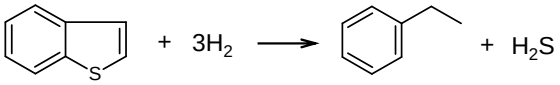
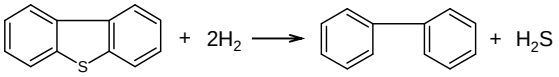
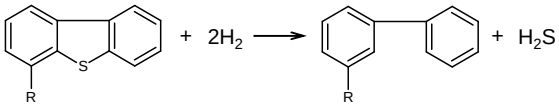
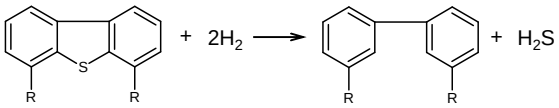
où :

- k_{HDS} représente la constante cinétique de premier ordre de la réaction d'hydrodésulfuration par hydrogénolyse.

En ce qui concerne la voie d'hydrogénation, les deux étapes élémentaires (hydrogénation de cycles + élimination de l'atome de soufre) sont traitées comme des réactions indépendantes. L'hydrogénation des cycles aromatiques autour du thiophène est considérée comme une réaction d'hydrogénation classique et sa réactivité est déterminée à partir de l'Équation V-1 et des corrélations QS/RC. La présence de thiophène autour des cycles aromatiques est prise en compte dans la corrélation QS/RC pour la constante cinétique de la réaction de surface k_{sr} (cf. Équation V-3). L'étape d'hydrogénation du thiophène suivie de l'élimination de l'atome de soufre est supposée se produire en une seule étape dont la cinétique est identique à celle de l'hydrogénolyse du thiophène. La réactivité de cette étape est donc estimée à partir de l'Équation V-6 en utilisant soit la constante cinétique

de l'hydrogénolyse du thiophène, soit, en certains cas, la constante cinétique de l'hydrogénolyse du benzothiophène. Le nombre de paramètres de réactivité s'élève donc à 8 (3 pour les réactions d'hydrogénation/déshydrogénation et 5 pour l'hydrodésulfuration).

Tableau V-9. Familles de réactions d'hydrodésulfuration par hydrogénolyse utilisées pour simuler l'hydrotraitement de gazoles LCO.

Familles de réactions d'hydrodésulfuration	**k_{HDS} (h^{-1})**
Hydrogénolyse du thiophène et ses dérivés	
	80
Hydrogénolyse du benzothiophène et ses dérivés	
	50
Hydrogénolyse du dibenzothiophène et ses dérivés	
	8
Hydrogénolyse of 4-alkyl-dibenzothiophène et ses dérivés	
	5×10^{-3}
Hydrogénolyse of 4,6-dialkyl-dibenzothiophène et ses dérivés	
	5×10^{-4}

V.3.3 Choix de paramètres de simulation

Finalement, il est nécessaire de choisir les paramètres de simulation. Dans le cas présenté ici, les valeurs des paramètres sont les suivantes :

- Facteur de réplication (Discrétisation moléculaire) : 10000.
- Nombre de simulations : 50.
- Temps de simulation (h) : 2.0.
- Nombre de points d'enregistrement : 40.

V.3.4 Discrétisation moléculaire du mélange de réactif

Pour pouvoir simuler les réactions par l'approche stochastique, il est nécessaire de convertir le mélange de molécules généré par l'étape de reconstruction moléculaire en une population de molécules équimolaires. Cette conversion est effectuée à travers la procédure de "discrétisation moléculaire". Pour les deux gazoles, la discrétisation a été mise en œuvre avec un facteur de réplication de 10000.

Tableau V-10. Les propriétés des mélanges de molécules discrétisé et leurs écarts relatifs par rapport aux propriétés avant l'étape de discrétisation moléculaire pour les deux gazoles.

		S4720B		S5002	
		Valeur	Écart (%)	Valeur	Écart (%)
Analyse élémentaire					
Carbone	(% poids)	87.9	0.0	88.6	0.0
Hydrogène	(% poids)	10.6	-0.3	9.6	1.0
Sulfure	(% poids)	1.5	-0.3	1.8	-3.6
RMN ^{13}C					
CH aromatique	(% atom.)	21.8	1.7	31.1	-2.3
C aromatique condensé	(% atom.)	8.5	2.1	10.1	-2.6
C aromatique substitué	(% atom.)	13.2	0.0	16.0	0.1
CH_3 saturé	(% atom.)	16.5	0.6	16.9	0.7
CH_2 saturé	(% atom.)	32.4	-1.5	21.5	3.7
CH saturé	(% atom.)	7.7	-2.1	4.5	-0.3
C saturé	(% atom.)	0.0	0.0	0.0	0.0
Spectrométrie de masse					
C_nH_{2n+2}	(% poids)	13.7	-4.5	9.7	8.4
C_nH_{2n}	(% poids)	10.2	-2.7	6.2	-0.5
$C_nH_{2n(-2,-4)}$	(% poids)	5.1	6.3	3.2	0.7
C_nH_{2n-6}	(% poids)	7.1	0.7	10.6	3.0
C_nH_{2n-8}	(% poids)	7.3	-2.4	10.8	-1.6
C_nH_{2n-10}	(% poids)	2.1	-1.3	1.2	0.3
C_nH_{2n-12}	(% poids)	15.8	5.2	27.6	-1.8
C_nH_{2n-14}	(% poids)	10.7	-0.3	8.9	-1.4
C_nH_{2n-16}	(% poids)	7.0	-2.0	0.0	0.0
C_nH_{2n-18}	(% poids)	6.7	2.8	6.0	0.0
C_nH_{2n-20} et plus	(% poids)	4.7	-4.6	5.3	-0.2
$C_nH_{2n-10}S$	(% poids)	2.8	-3.0	6.8	-4.7
$C_nH_{2n-16}S$	(% poids)	6.8	0.9	3.7	-2.5
Distillation simulée					
Point initial	(°C)	197	-7.0	175	0.0
5 % poids	(°C)	202	0.0	178	0.0
10 % poids	(°C)	219	2.1	201	0.0
20 % poids	(°C)	258	-0.7	218	0.0
30 % poids	(°C)	284	0.0	241	0.0
40 % poids	(°C)	305	0.0	252	0.0
50 % poids	(°C)	323	0.0	268	0.0
60 % poids	(°C)	341	0.3	283	0.5
70 % poids	(°C)	361	0.1	301	0.6
80 % poids	(°C)	389	-0.1	325	-1.4
90 % poids	(°C)	410	-1.8	358	0.0
95 % poids	(°C)	428	-0.3	376	2.0
Point final	(°C)	435	0.7	384	0.1

L'algorithme a donc retenu toutes les molécules ayant une fraction molaire supérieure ou égale à 5×10^{-5} et éliminé les autres. Au final, on obtient une population de 9728 molécules pour le gazole S4720B et de 9914 molécules pour le gazole S5002. Les propriétés de ces mélanges sont fournies dans le Tableau V-10. Il est également montré l'écart relatif des propriétés des mélanges après et avant l'étape de discrétisation moléculaire. D'après le Tableau V-10, on remarque que les caractéristiques des mélanges n'ont pas subi de changements importants.

Pour le gazole S4720B, les écarts relatifs sont inférieurs à 7% (cette valeur maximale concerne le point initial de la distillation), tandis que le gazole S5002 présente des variations jusqu'à à 8.4% (pour la teneur en paraffines de la spectrométrie de masse). Ces écarts peuvent encore être réduits en utilisant un facteur de réplication plus élevé. En contrepartie, le nombre de molécules du mélange deviendrait plus grand ce qui augmenterait l'effort informatique (mémoire vive et temps de calcul) nécessaire à la simulation de réactions.

V.3.5 Résultats de la simulation des réactions d'hydrotraitement

Une fois la discrétisation moléculaire exécutée, le mélange de molécules est soumis à l'effet des réactions d'hydrotraitement par simulation stochastique. Les résultats de la simulation stochastique qui sont présentés et discutés par la suite ont été obtenus en moyennant 50 simulations.

V.3.5.1 Résultats obtenus pour le gazole S4720B

La première vérification de la simulation concerne les bilans atomiques. En effet, le suivi du nombre d'atomes de carbone, hydrogène, soufre, azote et oxygène des molécules hydrocarbonées, ainsi que du nombre de molécules d'H_2 et de H_2S, permet de vérifier qu'il n'y a pas d'atomes "perdu" et de valider la cohérence des simulations. Ces résultats sont montrés en annexe E.

Les données expérimentales de l'hydrotraitement du gazole S4720B ont été utilisées pour déterminer les paramètres de réactivités décrits dans la section V.3.2. Le calage a été fait à partir de la teneur en 6 familles de molécules : saturés (SAT) ; monoaromatiques (MONO), diaromatiques (DI), triaromatiques et plus (TRI+), benzothiophènes (BT) et dibenzothiophènes (DBT). Les teneurs en hydrogène, en soufre et en carbone aromatique ont été également utilisées. L'ajustement des valeurs des paramètres a été effectué sans méthode numérique d'optimisation. Les résultats obtenus sont montrés dans les figures ci-dessous qui tracent la composition de l'effluent en fonction du temps de contact, la réciproque de la vitesse volumique horaire. Le temps de contact correspond au temps de séjour du liquide dans le réacteur pilote corrigé par le taux de vide du lit catalytique, la rétention liquide et des ratios des masses volumiques à 320°C et à 15°C. Burkhardt et coll.

[Burkhardt et al., 2002] ont étudié l'hydrodynamique des unités pilotes utilisés pour l'hydrotraitement des gazoles à IFPEN et ont trouvé une valeur de 0.37 m^3_{vide}/m^3_{lit} pour le taux de vide et une valeur de 0.67 $m^3_{liquide}/m^3_{vide}$ pour la rétention liquide. Le ratio des masses volumiques à 320°C et à 15°C calculé par la méthode ASTM D1250 **[ASTM D1250]** est de 0.7715. Le temps de contact est donc égal au vrai temps de séjour du liquide multiplié par 5.23.

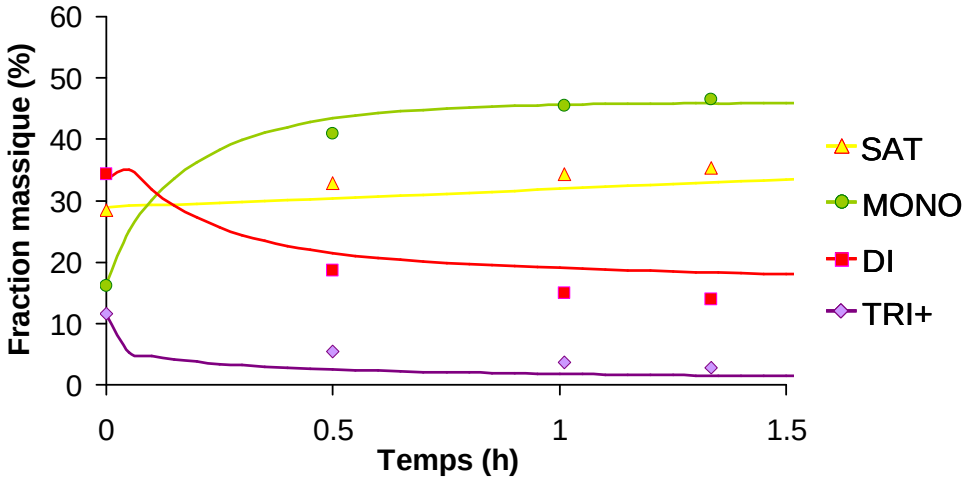


Figure V-4. Composés saturés et aromatiques : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S4720B.

La Figure V-4 montre la comparaison entre les données expérimentales et la simulation pour les composés saturés et aromatiques. D'après cette figure, les résultats de la simulation ont une bonne concordance avec les données expérimentales. On peut néanmoins remarquer de légers écarts dans l'évolution temporelle des diaromatiques (DI) et triaromatiques et plus (TRI+). Ces écarts peuvent être causés par l'exposant de l'indice de réaction n_H (paramètre b de l'Équation V-3) de la corrélation QS/RC pour le calcul de la réactivité d'hydrogénation et de déshydrogénation. Ce paramètre permet en effet d'améliorer la prédiction de la constante cinétique de la réaction de surface pour les structures benzéniques (benzènes qui ne sont pas entourés de cycles aromatiques) mais en détériorant la valeur de la constante pour les structures anthracéniques (benzène qui est entouré de deux cycles aromatiques). Malgré ces écarts, les prédictions sont meilleures avec ce paramètre qu'en son absence. La méthode utilisée pour le calcul de l'enthalpie de réaction peut également contribuer aux écarts.

Ces résultats suggèrent que la corrélation QS/RC utilisée pour déterminer les réactivités d'hydrogénation de cycles aromatiques et de déshydrogénation de cycles saturés est adéquate, mais elle peut être améliorée. En effet, la plupart des coefficients des corrélations QS/RC ont été repris directement de Korre et coll. **[Korre, 1994 ; Korre et al., 1994]** sans aucun ajustement. Pour l'instant, seulement trois paramètres ont été modifiés

pour prendre en compte la présence de cycles thiophéniques et pour ajuster la réactivité des structures benzéniques. Les améliorations peuvent passer soit par un ajustement plus précis des paramètres en utilisant des méthodes d'optimisation, soit par une amélioration du calcul de l'enthalpie de réaction, qui est actuellement obtenue par une méthode dérivée de la méthode de contribution de groupes de Benson.

En ce qui concerne les familles soufrées, la Figure V-5 montre que l'évolution temporelle des benzothiophènes et dibenzothiophènes sont tout à fait concordants par rapport aux données expérimentales. Les cinq familles d'hydrodésulfuration prises en compte dans cette étude semblent être suffisantes pour décrire l'élimination du soufre des structures hétérocycliques.

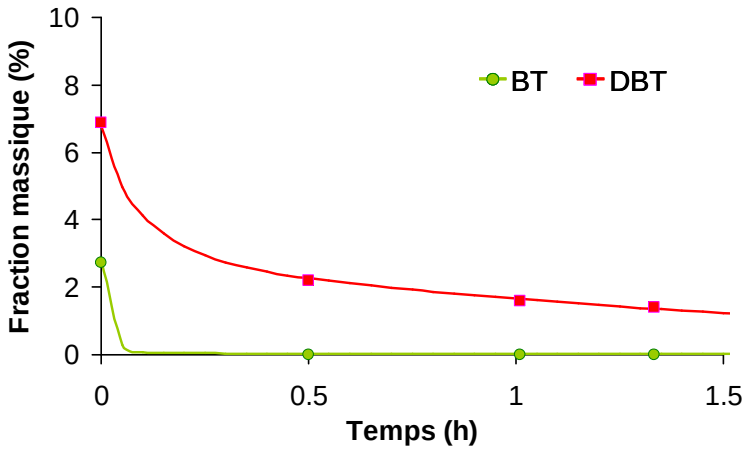


Figure V-5. Composés soufrés : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S4720B.

La Figure V-6 présente l'évolution temporelle de la teneur totale en soufre obtenue par simulation et par expérimentation. Comme pour la teneur en BT et DBT, la teneur totale en soufre a une très bonne concordance avec les données expérimentales. En effet, les molécules du mélange reconstruit ne contiennent que des composés soufrés sous forme thiophénique. La teneur en soufre élémentaire est donc uniquement issue des teneurs en BT et en DBT.

Enfin les figures V-7 et V-8 montrent la comparaison entre les données expérimentales et le résultat issu de la simulation pour la teneur en hydrogène et en carbone aromatique, respectivement. Ces deux propriétés sont bien prédites par le modèle, même si on remarque de légers écarts entre les caractéristiques du mélange initial de molécules et celles du gazole S4720B.

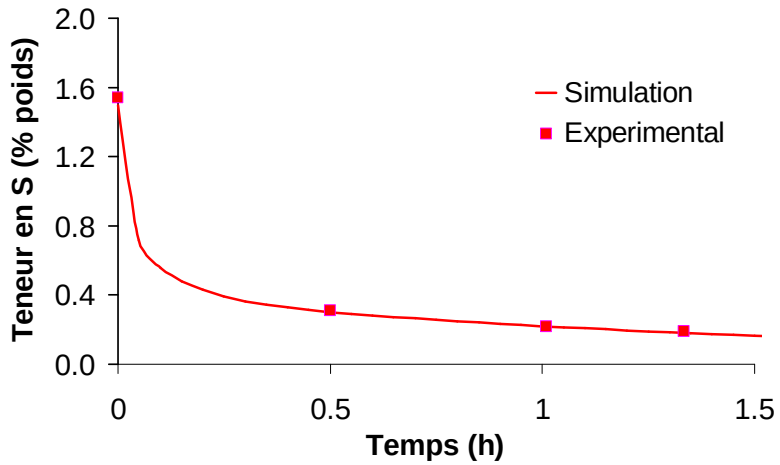


Figure V-6. Teneur en soufre : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S4720B.

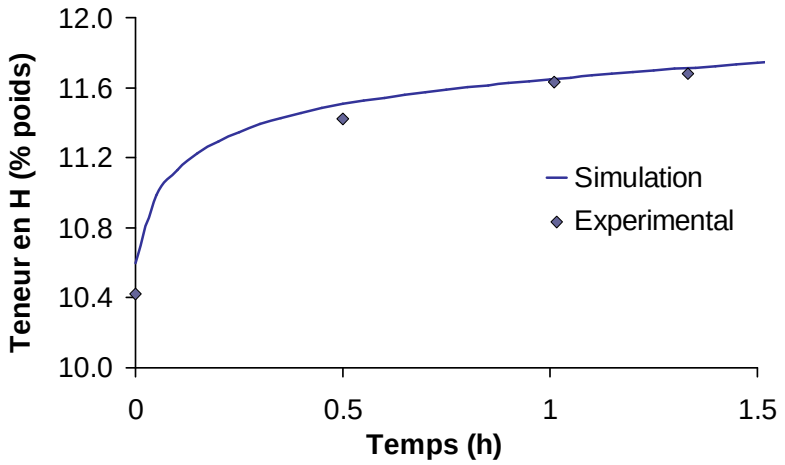


Figure V-7. Teneur en hydrogène : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S4720B.

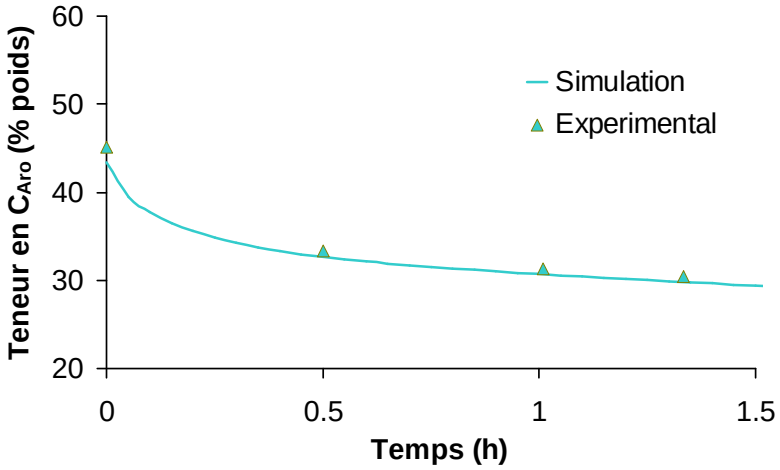


Figure V-8. Teneur en carbone aromatique : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S4720B.

V.3.5.2 Résultats obtenus pour le gazole S5002

Pour valider la méthodologie, l'hydrotraitement du gazole S5002 a été simulé en utilisant les paramètres de réactivités ajustés aux données expérimentales de l'hydrotraitement du gazole S4720B, sans aucun ajustement. Les résultats issus de la simulation sont comparés aux données expérimentales dans les figures V-9 à V-13.

La Figure V-9 montre l'évolution temporelle des composés saturés et aromatiques. Globalement, le résultat issu du modèle est proche des données expérimentales. Néanmoins, certains biais sont observés dans les familles MONO et TRI+. Comme il a été mentionné précédemment, ces biais peuvent être causés par l'exposant de l'indice de réaction n_H de la corrélation QS/RC associé à la constante cinétique de la réaction de surface (cf. Équation V-3).

Concernant les espèces soufrées, les teneurs en BT et en DBT sont bien estimées par le modèle cinétique, comme il est possible de le voir dans la Figure V-10, et ceci malgré le fait que le gazole S5002 a un ratio BT / DBT et SAT / MONO inversé par rapport au gazole S4720B. On peut remarquer un léger écart entre les données expérimentales et l'estimation de l'évolution de la famille DBT, notamment des alkyl-DBTs. Selon la structure des molécules, les DBTs peuvent réagir soit par la voie d'hydrogénolyse dans le cas des composés non-alkyles, soit par la voie d'hydrogénation dans le cas des composés alkyles **[Girgis & Gates, 1991]**. Comme la voie d'hydrogénolyse est généralement plus rapide que la voie d'hydrogénation, l'hydrodésulfuration a d'abord lieu sur les DBTs puis sur les alkyl-DBTs. D'après la Figure V-10, les écarts sont observés à la fin de simulation ce qui suggère que le calcul des réactivités des alkyl-DBTs n'est pas suffisamment précis.

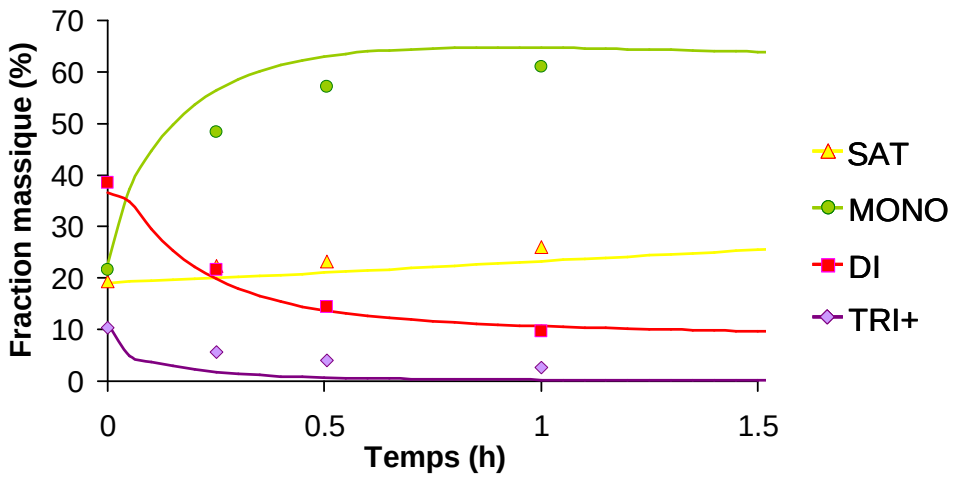


Figure V-9. Composés saturés et aromatiques : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S5002.

La Figure V-11 compare l'évolution de la teneur expérimentale en soufre avec celle prédite par le modèle cinétique. On peut remarquer que le résultat issu du modèle a une très

bonne concordance avec les données expérimentales, même un léger écart est observé en fin de réacteur (t = 1h). Cet écart est tout à fait similaire à celui observé dans la teneur en composés DBTs représenté dans la Figure V-10 étant donné que les gazoles LCO ne contiennent que des composés soufrés sous forme thiophénique.

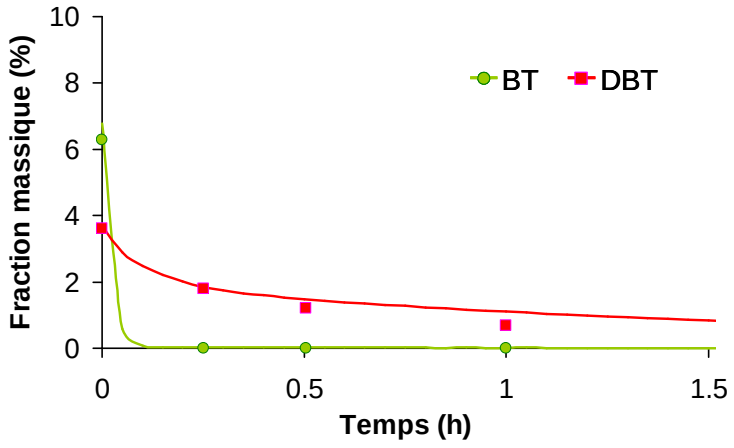


Figure V-10. Composés soufrés : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S5002.

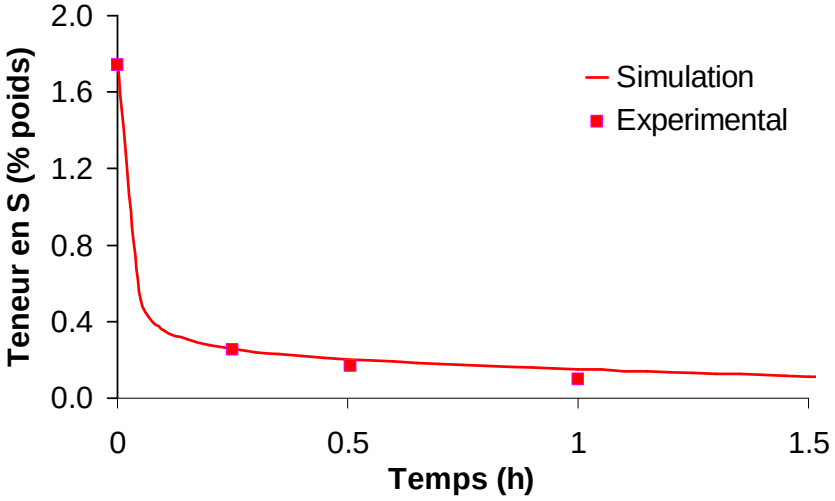


Figure V-11. Teneur en soufre : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S5002.

La Figure V-12 donne l'évolution de la teneur en hydrogène au cours de la simulation. La prédiction du modèle est proche des données expérimentales. On peut néanmoins remarquer une sous-estimation de la teneur en hydrogène du mélange vers la fin de réacteur. Ceci peut venir de la faible hydrogénation des composés monoaromatiques en saturés, comme illustré par la sous-prédiction des teneurs en saturés et la sur-prédiction de la teneur en monoaromatiques, mais aussi d'une incohérence entre l'analyse de la teneur en hydrogène et la spectrométrie de masse.

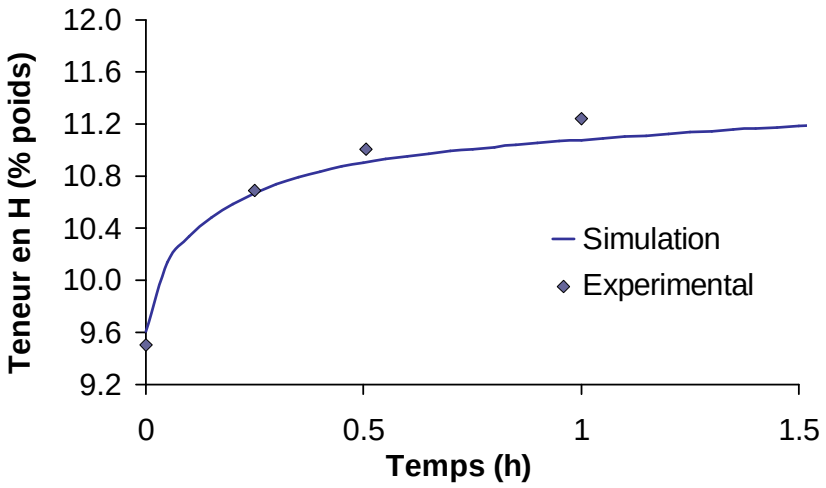


Figure V-12. Teneur en hydrogène : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le gazole S5002.

Enfin la Figure V-13 montre la comparaison entre les données expérimentales et le résultat issu de la simulation pour la teneur en carbone aromatique. Cette propriété est bien prédite par le modèle, même si on remarque de légers écarts. Ceux-ci sont liés à la surestimation de la conversion des composés triaromatiques et plus (TRI+).

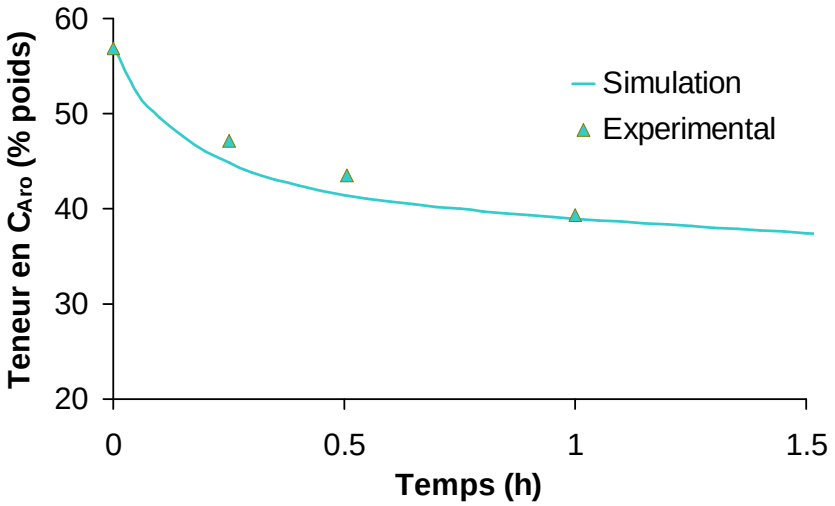


Figure V-13. Teneur en carbone aromatique : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour gazole S5002.

V.3.6 Conclusions sur la simulation des réactions

L'hydrotraitement de deux gazoles LCO a été simulée à travers de l'approche de simulation stochastique en appliquant des réactions d'hydrogénation de cycles aromatiques, de déshydrogénation de cycles saturés et d'hydrodésulfuration de structures thiophéniques sur le mélange de molécules issu de l'étape de reconstruction molécules.

Les réactivités d'hydrogénation et de déshydrogénation sont déterminées à partir de trois corrélations QS/RC qui ont été développées dans cette thèse. Les paramètres de corrélations ont été ajustées à partir des réactivités publiées par Korre et coll. **[Korre, 1994 ; Korre et al., 1994]** et la composition à l'équilibre de 21 composés (anthracène, phénanthrène, naphtalène, benzène et leurs dérivés hydrogénés) obtenue à partir TRC. Pour l'hydrodésulfuration, les réactions ont été groupées en cinq familles selon la structure de la molécule réactive. A chaque famille a été attribuée une constante cinétique globale. Le calage du modèle a été effectué à partir des données expérimentales d'un premier gazole, tandis que la validation a été faite à partir de la simulation de l'hydrotraitement du deuxième gazole.

Avant simulation, chacun de mélanges générés par l'étape de reconstruction moléculaire a été converti en une population discrète de molécules à l'aide de l'étape de discrétisation moléculaire. Il a été vérifié que cette étape de discrétisation n'a pas modifié les propriétés des mélanges représentatives des gazoles.

Pour le gazole de calage, l'évolution temporelle des familles de spectrométrie de masse, ainsi que la teneur en hydrogène et soufre sont très proches des données expérimentales. En ce qui concerne l'hydrotraitement du deuxième gazole, dont le ratio BT / DBT et SAT / MONO inversé par rapport au gazole de calage, la prédiction des propriétés, à la fois globales et moléculaires, de l'effluent montre globalement un bon accord avec les données expérimentales. L'évolution temporelle des composés aromatiques et saturés sont légèrement moins bien prédites. Les biais peuvent provenir des corrélations QS/RC utilisées pour prédire les réactivités d'hydrogénation et de déshydrogénation, ainsi que du calage des paramètres de réactivité. Les trois corrélations QS/RC semblent adéquates pour prédire les réactivités des composés aromatiques et saturés, mais elles peuvent être améliorées, en particulier celle utilisée pour calculer la constante cinétique de la réaction de surface. Les améliorations peuvent passer par un calage plus précis des paramètres ajustables et/ou par une amélioration du calcul de l'enthalpie de réaction, qui est actuellement obtenue par une méthode dérivée de la méthode de contribution de groupes de Benson.

V.4 Conclusions du chapitre

Ce chapitre a permis de montrer un exemple de l'application de la méthodologie de modélisation cinétique qui a été développée dans ce travail en simulant l'hydrotraitement de deux gazoles LCO.

Dans un premier temps, une représentation moléculaire des deux gazoles a été créée à partir d'analyses pétrolières diverses en utilisant la méthode de couplage RS/RME. Pour les deux gazoles, les mélanges reconstruits ont des propriétés très proches des données expérimentales. Néanmoins, certaines propriétés, notamment la spectrométrie de masse et la distillation simulée montrent de légères déviations par rapport aux données analytiques. Ces écarts peuvent provenir des contraintes imposées lors de la construction de molécules, des méthodes de calcul des propriétés ou des analyses elles-mêmes. Même s'il existe des écarts, les propriétés des mélanges de molécules sont suffisamment proches des données expérimentales pour que celles-ci puissent être utilisées en tant que représentation moléculaire des deux gazoles.

Dans la thèse, l'application de l'hydrotraitement de gazoles LCO a été illustrée à l'aide de résultats expérimentaux pour ces deux gazoles. Les transformations de l'hydrotraitement sur les coupes gazoles ont été reproduites par simulation stochastique des réactions d'hydrogénation de cycles aromatiques, de déshydrogénation de cycles saturés et d'hydrodésulfuration des thiophènes. La réactivité des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation est estimée à partir de corrélations de type QS/RC mises au point dans la thèse, tandis que la réactivité des autres réactions est calculée à partir de paramètres cinétiques ajustables. Les données expérimentales de l'effluent de l'hydrotraitement d'un premier gazole ont été utilisées pour caler les paramètres cinétiques (paramètres ajustables des QS/RC et constantes cinétiques), tandis que celles de deuxième gazole ont été utilisées pour valider la méthodologie.

Dans le cas du gazole de calage, l'estimation des propriétés globales et moléculaires d'effluent du procédé sont très proches des données expérimentales. Pour le gazole de validation, dont la structure moléculaire des composés saturés et soufrés est différente du gazole de calage, la prédiction des propriétés de l'effluent montre un très bon accord avec les données expérimentales.

Ces résultats montrent que la méthodologie proposée dans cette thèse permet de prédire correctement les performances des procédés pour des charges ayant des propriétés significativement différentes, ce qui est toujours difficile à effectuer à l'aide des modèles classiques de regroupement.

V.5 Références

[ASTM D1250] "*Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2425] "*Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2887] "*Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography,*" Annual Book of ASTM standards, 2007.

[Benson et al., 1969] Benson, S.W., Cruickshank, F.R., Golden, D.M., Haugen, G.R., O'Neal, H.E., Walsh, R., "*Additivity rules for the estimation of thermochemical properties,*" Chemical Reviews, 69(3), 279–324, 1969.

[Burkhardt et al., 2002] Burkhardt, T., Verstraete, J.J., Galtier, P., Kraume, M., "*Residence time distributions with a radiotracer in a hydrotreating pilot plant: Upflow versus downflow operation,*" Chemical Engineering Science,57, 1859-1866, 2002.

[Girgis & Gates, 1991] Girgis, M.J., Gates, B.C., "*Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 30, 2021–2058, 1991.

[Hammett, 1937] Hammett, L.P., "*The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives,*" Journal of the American Chemical Society, 59(1), 96–103, 1937.

[Hudebine & Verstraete, 2004] Hudebine, D., Verstraete, J.J., "*Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses,*" Chemical Engineering Science, 59(22-23), 4755–4763, 2004.

[Hudebine, 2003] Hudebine, D., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières,*" thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2003.

[Korre et al., 1994] Korre, S.C., Neurock, M., Klein, M.T., Quann, R.J., "*Hydrogenation of polynuclear aromatic hydrocarbons. 2. Quantitative structure/reactivity correlations,*" Chemical Engineering Science, 49(24A), 4191–4210, 1994.

[Korre, 1994] Korre, S.C., "*Quantitative structure / Reactivity correlations as a reaction engineering tool: Applications to hydrocracking of polynuclear aromatics,*" thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1994.

[López-García, 2000] López-García, C., "*Analyse de la réactivité des composés soufrés dans les coupes pétrolières : Cinétique et modélisation de l'hydrotraitement,*" thèse de doctorat de l'université Claude Bernard, Lyon, 2000.

[Stanislaus & Cooper, 1994] Stanislaus, A., Cooper, B.H., "*Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review,*" Catalysis Reviews, 36(1), 75–123, 1994.

[The Refinery of the Future, 2010] Speight, J.G., "*The Refinery of the Future,*" Elsevier, 2010.

Chapitre VI - Application à l'hydroconversion de résidu sous vide

Plan du chapitre

Dans le Chapitre V, la méthodologie de modélisation cinétique développée dans cette thèse a été appliquée à l'hydrotraitement de gazoles LCO. Cela a permis de mettre au point la stratégie et d'illustrer le potentiel de cette méthodologie dans la prédiction des caractéristiques d'effluent, ainsi que son adaptabilité au changement des caractéristiques de la charge du procédé.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'applicabilité de cette méthodologie aux cas des procédés de conversion de coupes lourdes, en particulier à l'hydroconversion de résidus sous vide (RSV).

La première partie du chapitre sera dédiée à l'étape de reconstruction moléculaire. La méthode de couplage RS/RME sera présentée telle qu'elle a été adaptée pour la reconstruction de RSV. Les résultats de la reconstruction de plusieurs RSV avec différentes caractéristiques seront présentés et discutés.

La deuxième partie du chapitre sera consacrée à l'étape de simulation des réactions d'hydroconversion de RSV. Premièrement, les réactions prises en compte, ainsi que la méthode de calcul des réactivités, seront décrites. Par la suite, les résultats obtenus sur le RSV Athabasca seront présentés afin de permettre une discussion générale sur les avantages et les inconvénients de ce type d'approche dans le cadre de la modélisation cinétique du procédé de conversion de RSV.

VI.1 Description générale de l'hydroconversion de résidus sous vide

L'hydroconversion est un procédé de raffinage qui transforme les coupes lourdes du pétrole, comme le résidu sous vide, en produits valorisables de poids moléculaire plus faible, comme l'essence et le gazole, sous forte pression d'hydrogène (100 – 200 bar), à haute température (400 – 450°C) et en présence d'un catalyseur sulfuré de type NiMo.

Le résidu sous vide, noté RSV, correspond à la coupe pétrolière obtenue dans le fond de la colonne de distillation sous vide. Cette coupe est un mélange extrêmement complexe d'hydrocarbures qui contient un nombre très important de molécules. La majeure partie des impuretés du pétrole brut, comme le soufre, l'azote, les métaux et les asphaltènes, se trouvent dans cette coupe pétrolière **[Boduszynski, 1987]**. En raison de la complexité du RSV, les techniques analytiques disponibles aujourd'hui ne sont pas capables de fournir une caractérisation détaillée de cette coupe pétrolière. En effet, ces analyses permettent seulement d'obtenir les propriétés moyennes de la coupe (cf. section I.2.1). Le Tableau VI-1 montre les propriétés qui sont fréquemment utilisées pour caractériser les RSV. Même si les données analytiques sont très globales, on peut remarquer que les résidus ont des caractéristiques très différentes entre eux selon l'origine du pétrole brut.

Tableau VI-1. Caractéristiques générales de quelques résidus sous vide analysés à IFP Énergies Nouvelles.

		Maya	Oural	Buzurgan	Athabasca
Origine du brut		Mexique	Russie	Moyen Orient	Canada
d15/4		1.026	1.003	1.045	1.048
Viscosité à 100°C	(cSt)	2295	540	3502	14563
Soufre	(% poids)	3.5	2.7	5.6	5.7
Carbone Conradson	(% poids)	21.0	14.5	22.9	21.0
Asphaltènes C7	(% poids)	14.2	4.6	15.3	14.1
Ni+V	(ppm poids)	352	220	251	431

Cette diversité de caractéristiques du RSV, principalement au niveau des impuretés, oblige à ce que les procédés d'hydroconversion soient très versatiles et robustes. Selon les caractéristiques du RSV à traiter et l'objectif recherché (conversion vs élimination des impuretés), l'hydroconversion de RSV peut s'effectuer par trois types de technologies de réacteurs : la technologie à lit fixe, la technologie à lit mobile ou bouillonnant et la technologie à lit entrainé ou *slurry*. La Figure VI-1 montre les domaines d'application des différents types de technologies utilisables pour l'hydroconversion de RSV en fonction de la conversion envisagée et de la teneur en métaux dans la charge à traiter.

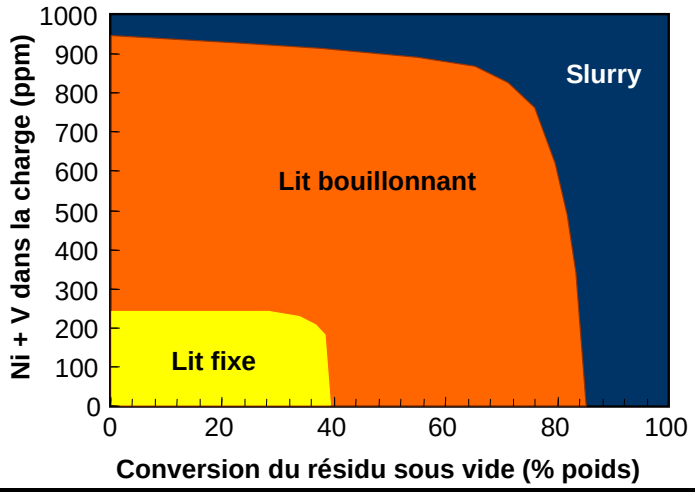


Figure VI-1. Différents types de technologies d'hydroconversion de résidu sous vide en fonction de la conversion envisagée et de la teneur en métaux (Ni + V) dans la charge à traiter.

Les conditions opératoires (pression, température et temps de contact) ainsi que les catalyseurs mis en œuvre sont différents selon le type de technologie utilisée. La technologie à lit fixe est celle qui travaille à plus basse température (360 à 400°C) pour traiter les RSV les plus faciles (teneur en métaux inferieur 250 ppm), dans l'optique d'éliminer les impuretés telles que le soufre, l'azote et les métaux. Dans ce cas, la conversion de RSV est

relativement basse (20 à 35%). En revanche, la technologie à lit bouillonnant est opérée à plus haute température (400 à 440°C), tandis que la technologie *slurry* est généralement opérée à très haute température (420 à 480°C). Ces hautes températures permettent de promouvoir une conversion profonde du RSV. Ces technologies permettent de traiter tous les types de RSV, même ceux à haute teneur en métaux. La différence entre les deux technologies concerne la forme du catalyseur, ainsi que la manière dont la charge se mélange avec le catalyseur **[Verstraete et al., 2011]**.

En ce qui concerne la cinétique, l'hydroconversion du RSV se fait par voie thermique et par voie catalytique. Les principales réactions thermiques sont le craquage thermique, le transfert d'hydrogène et les réactions de condensation de structures polyaromatiques (formation de coke), tandis que l'hydrogénation des aromatiques (HDA), l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodésazotation (HDN) et l'hydrodémétallation (HDM) sont les principales réactions catalytiques **[Liu et al., 2010 ; Verstraete et al., 2011]**.

La prépondérance d'une voie réactionnelle par rapport à l'autre dépend essentiellement des conditions opératoires. Les réactions thermiques sont favorisées à haute température et donc dans les technologies à lit bouillonnant et *slurry*, tandis que dans la technologie à lit fixe, les réactions catalytiques sont prédominantes par rapport aux réactions thermiques.

VI.2 Reconstruction moléculaire des résidus sous vide

Dans le cadre de cette thèse, les coupes RSV ont été reconstruites à l'aide de la méthode de couplage RS/RME. Le développement de la méthode a été effectuée par Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]** pour la reconstruction de gazoles LCO et adaptée aux RSV par Schnongs et coll. **[Schnongs, 2005 ; Verstraete et al., 2010]**.

Dans cette partie du chapitre, la méthode de couplage RS/RME est présentée telle qu'elle a été améliorée pour la reconstruction de RSV, à partir de la méthode développée par Schnongs et coll. **[Schnongs, 2005 ; Verstraete et al., 2010]**. Deux variantes de la méthode de couplage ont été mises au point. La première approche, méthode dite de couplage direct, consiste à appliquer consécutivement les étapes de reconstruction stochastique (RS) et de reconstruction par maximisation d'entropie (RME) pour chaque RSV. Dans la deuxième approche, méthode dite de couplage indirect, l'étape de RS est appliquée à certains RSV pour générer une base de référence de molécules qui est ensuite utilisée pour reconstruire différentes coupes RSV par la méthode RME. Pour valider ces deux méthodes, plusieurs RSV différents ont été reconstruits.

Ainsi, après avoir présenté les données analytiques utilisées dans la reconstruction moléculaire, l'étape de reconstruction stochastique est ensuite décrite en mettant en évidence les modifications introduites. Il sera également présenté deux études de reproductibilité et les résultats issus de la reconstruction stochastique pour quatre RSV (Maya, Oural, Buzurgan et Athabasca). La troisième partie de cette section sera réservée à la description de l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie, ainsi qu'à la discussion et la validation des résultats obtenus lors de la reconstruction de quatre RSV par la méthode de couplage direct RS/RME. Dans la dernière partie, la méthode de couplage indirect RS/RME est décrite et appliquée à huit RSV de différentes origines.

VI.2.1 Analyses expérimentales utilisées

Comme le RSV est un mélange extrêmement complexe, les techniques analytiques ne fournissent que des informations globales et très peu détaillées sur cette coupe pétrolière. Les analyses les plus couramment utilisées dans sa caractérisation sont : l'analyse élémentaire ; la distillation simulée ; l'analyse SARA ; l'analyse RMN ^{13}C ; la masse molaire moyenne et la densité moyenne.

L'analyse élémentaire donne la composition atomique (C, H, S, N, O, Ni, V) moyenne des molécules. La distillation simulée fournit une courbe de distillation partielle de la coupe pétrolière. La courbe de distillation n'est pas complète à cause de limitations techniques, notamment au niveau de la résistance thermique de la colonne chromatographique, qui ne permet pas de réaliser la distillation au-delà des points d'ébullition de 550-600°C. L'analyse SARA donne la fraction massique de quatre familles chimiques : saturés ; aromatiques ; résines et asphaltènes. L'analyse RMN ^{13}C permet de connaitre les différents types d'atomes de carbone (carbones aromatiques, carbones saturés).

Les méthodes de reconstruction nécessitent des informations chimiques et physiques assez précises pour pouvoir reconstruire correctement les coupes pétrolières. Avec les informations analytiques disponibles, il a été décidé de créer deux groupes d'analyses. Le premier groupe est constitué par l'analyse élémentaire, la courbe de distillation partielle, l'analyse SARA, la masse molaire et la teneur en carbone aromatique et en carbone saturé issues de la RMN ^{13}C. Ces analyses seront utilisées pour reconstruire les mélanges de molécules, autrement dit pour estimer les paramètres des distributions d'attributs moléculaires et ajuster les fractions molaires des molécules.

Le deuxième groupe d'analyses n'est pas utilisé dans la construction des molécules, mais permettra de valider les résultats issus de la reconstruction. Les mélanges de molécules seront alors validés par la prédiction des analyses du deuxième groupe et comparées aux valeurs expérimentales. Le deuxième groupe d'analyses est constitué par la composition élémentaire (C-H-S-N-O) des familles SARA et les signatures détaillées de

RMN ^{13}C. Pour obtenir ces analyses, l'analyse SARA a été utilisée comme technique préparative afin de fractionner les quatre familles SARA. Chacune de ces familles a ensuite été caractérisée à l'aide d'une analyse élémentaire.

Un point important à souligner ici concerne l'utilisation de la masse molaire moyenne. Contrairement aux gazoles LCO, cette propriété est indispensable dans la reconstruction de RSV. En effet, les deux analyses qui fournissent des informations par rapport la taille des molécules sont la distillation et la masse molaire. Puisque le RSV ne peut pas être entièrement distillé, la distillation simulée fournit seulement une distribution de taille pour les composés avec un faible point d'ébullition et une faible masse molaire. Toutefois, l'utilisation de ces deux analyses simultanément permet d'avoir une idée de la taille maximale des molécules.

La mesure expérimentale de la masse molaire n'est pas complètement fiable, surtout pour le RSV. Selon la technique analytique utilisée la valeur peut varier entre 300 à 10000 g/mol. C'est pourquoi, la valeur « expérimentale » de la masse molaire utilisée dans ce travail est obtenue à partir d'une corrélation API **[API 2B2.1]**. Cette corrélation permet de déterminer la masse molaire à partir de la densité et de la courbe de distillation. Elle a été validé sur nombreuses coupes pétrolières dont les masses molaires moyennes varient entre 70 et 700 g/mol avec des densités entre 0.63 et 0.97 g/ml et des points d'ébullition moyens entre 32°C et 565 °C. Selon l'API, cette corrélation peut être extrapolée sans risque jusqu'à des points d'ébullition moyens de 815°C **[API 2B2.1]**.

D'autres analyses, comme la densité moyenne et l'analyse RMN ^{1}H, pourraient être prises en compte. Elles ne sont pas utilisées soit parce que les méthodes de calcul de la propriété corps pur et du mélange sont peu précises (cas de la densité), soit parce que l'analyse est redondante (cas de l'analyse RMN ^{1}H par rapport à l'analyse RMN ^{13}C).

VI.2.2 Hypothèses heuristiques

Comme dans le cas des gazoles, certaines hypothèses ont été formulées lors de la construction de molécules afin d'intégrer les connaissances chimiques disponibles sur la composition des coupes RSV. Ces hypothèses introduisent également quelques contraintes dans le système afin de simplifier la procédure de construction des molécules. Ainsi la construction des molécules se fait en utilisant les hypothèses suivantes :

1 - Les molécules peuvent être constituées par des atomes de carbone, hydrogène, soufre, azote et oxygène. Étant donné la faible teneur en métaux, ces éléments sont négligés. Dans les données analytiques, leurs teneurs sont intégrées à celle du carbone dont la détermination est la moins précise.

2 - Les molécules des familles aromatiques et résines peuvent avoir plus d'un noyau.

3 - Le mélange peut contenir quatre types de molécules : paraffines, naphtènes, aromatiques à un seul noyau (Mono-Noyau) ou aromatiques avec plusieurs noyaux (Multi-Noyaux).

4 - Les paraffines ne contiennent que d'atomes de carbone et d'hydrogène et sont sous forme d'une chaîne aliphatique linéaire. La longueur de la chaîne peut varier entre un nombre minimal d'atomes de carbones (C_{min}), qui est fonction du point initial de la courbe de distillation, et cent atomes de carbone.

5 - Les naphtènes sont constitués d'un seul noyau, qui ne contient que des cyclohexanes, et de chaînes alkyles linéaires. Tout comme les paraffines, ce type de molécules ne contient pas d'hétéroatomes.

6 - Les molécules aromatiques Mono-Noyau sont constituées d'un noyau qui peut contenir des cycles aromatiques, des hétérocycles comme le thiophène et les cycles naphténiques. Ce noyau peut être lié à des chaînes alkyles linéaires qui peuvent avoir des hétéroatomes dans leurs structures.

7 - Les molécules aromatiques Multi-Noyaux sont similaires aux aromatiques Mono-Noyau, à la différence que celles-ci ont entre deux à huit noyaux. Ces noyaux sont liés entre eux, en série, par des chaînes alkyles linéaires.

8 - Un noyau ne peut pas avoir plus de quinze cycles et pas plus d'un type d'hétérocyclique dans sa structure.

9 - Les hétérocycles acceptés dans un noyau sont les thiophènes, les pyridines, les pyrroles et les furanes. Ces hétérocycliques sont les seuls éléments qui contiennent des hétéroatomes dans le noyau.

10 - Le nombre d'hétérocycles est limité à deux par noyau.

11 - L'ajout d'hétéroatomes dans une chaîne alkyle est fait par le remplacement d'un atome de carbone par les fonctions chimiques qui sont montrées dans le Tableau VI-2.

12 - Une chaîne alkyle ne peut pas avoir deux fonctions chimiques consécutives, à l'exception des paires suivantes : – S – S –; – O – O –; – O – CO –.

Tableau VI-2. Fonctions chimiques autorisées dans la construction de molécules de résidu sous vide.

	Fonction soufrée	**Fonction azotée**	**Fonction oxygénée**
CH_3	–SH	$–NH_2$	–OH ou –CHO
CH_2	–S–	–NH–	–O– ou –CO–

VI.2.3 Étape de reconstruction stochastique

Pour pouvoir reconstruire un mélange équimolaire caractéristique d'un RSV à partir de la méthode de reconstruction stochastique, il suffit de reprendre leurs différentes étapes décrites dans la partie théorique du chapitre III. Il faut donc :

- Choisir les attributs moléculaires et leurs fonctions de distribution.
- Établir un schéma de construction de molécules.
- Choisir les filtres analytiques.
- Définir la taille du mélange et les paramètres de l'algorithme génétique.

VI.2.3.1 Choix des attributs moléculaires et de leurs fonctions de distribution

Le choix des attributs moléculaires et des fonctions de distributions a été basé sur les travaux de Schnongs et coll. **[Schnongs, 2005 ; Verstraete et al., 2010]**. Le Tableau VI-3 présente la liste des attributs moléculaires des RSV, leurs valeurs possibles, leurs types de distributions et le nombre de paramètres par distribution utilisés dans la cette thèse.

Les attributs moléculaires utilisés dans ce travail sont proches de ceux proposés par Schnongs et coll. **[Schnongs, 2005 ; Verstraete et al., 2010]**. Néanmoins, certaines modifications ont été introduites afin d'améliorer la représentativité des mélanges, ainsi que de diminuer le nombre de paramètres à estimer.

Schnongs et coll. ont fait l'hypothèse que les molécules des familles aromatiques et résines n'ont qu'un noyau dans sa structure et les molécules des asphaltenes doivent avoir plus d'un noyau. Grâce à cette hypothèse, ils ont aussi considéré que la probabilité d'avoir des hétéroatomes dans les chaînes alkyles des molécules mono-noyau et multi-noyau ne doit pas être décrite par les mêmes fonctions de distribution. En effet, la version de Schnongs et coll. **[Schnongs, 2005 ; Verstraete et al., 2010]** utilisait deux fonctions de distribution pour chaque type de molécule. Néanmoins, la séparation de ces types de molécules par le nombre de noyaux n'est pas complètement judicieuse à cause des molécules possédant de petits noyaux, comme par exemple le biphényle, qui ont été classées dans les asphaltènes, alors qu'il est connu qu'elles ne font pas partie de cette famille. De plus, l'information moléculaire fournie par des techniques d'analyses n'est pas suffisamment détaillée pour modéliser ces attributs moléculaires pour les deux types de familles. C'est pourquoi, il a été supposé, dans le présent travail, que les aromatiques et résines peuvent avoir plus d'un noyau et que les attributs moléculaires associés aux hétéroatomes des chaînes alkyles sont identiques pour les molécules mono-noyaux et multi-noyaux.

Tableau VI-3. Liste des attributs moléculaires et leurs fonctions de distributions utilisées dans la reconstruction de résidus sous vide.

Attributs moléculaires	Valeurs	Distributions	(Paramètres)
1. Type de molécule*	0, 1, 2 ou 3	Histogramme	(0, 1, 2)
2. Nombre de noyau	2 < X < 8	Exponentielle	(3)
3. Type d'hétérocycle**	0, 1, 2 ou 3	Histogramme	(4, 5, 6)
4. Nombre de benzènes par noyau	0 < X < 15	Exponentielle	(7)
5. Nombre total de cycles par noyau	1 < X < 15	Gamma	(8)
6. Nombre de thiophènes par noyau	0, 1 ou 2	Histogramme	(9, 10)
7. Nombre de pyridines par noyau	0, 1 ou 2	Histogramme	(11, 12)
8. Nombre de pyrroles par noyau	0, 1 ou 2	Histogramme	(13, 14)
9. Nombre de furanes par noyau	0, 1 ou 2	Histogramme	(15, 16)
10. Degré de substitution en chaîne alkyle	0 ou 1	Histogramme	(17)
11. Longueur des paraffines	C_{min}< x< 100	Gamma	(18)
12. Longueur des chaînes alkyles (latérale et inter-noyau)	>1	Exponentielle	(19)
13. Degré de substitution en atomes de soufre dans les chaînes alkyles	0 ou 1	Histogramme	(20)
14. Degré de substitution en hétéroatomes dans les chaînes alkyles	0 ou 1	Histogramme	(21)
15. Type d'hétéroatome***	0 ou 1	Histogramme	(22)
16. Type de fonction oxygénée****	0 ou 1	Histogramme	(23)

* Type de molécule : 0 – Paraffines; 1 – Naphtènes; 2 – Mono-Noyau ; 3 - Multi-Noyaux.

** Type d'hétérocycle : 0 – Thiophène; 1 – Pyridine; 2 – Pyrrole; 3 – Furane.

*** Type d'hétéroatome : 0 – Azote; 1 – Oxygène.

**** Type de groupe oxygéné : 0 – Fonction éther; 1 – Fonction carbonyle.

Une autre modification qui a conduit à la réduction du nombre de distributions est le choix du type de fonctions oxygénées à ajouter dans la molécule. Pour cela, Schnongs et coll. **[Schnongs, 2005 ; Verstraete et al., 2010]** utilisent deux distributions. Une distribution pour remplacer les groupes CH_3/CH_2 pour des fonctions hydroxyle/éther (0), carbonyle (1) ou carboxyle/ester (2) dans les chaînes alkyles et une autre pour lier une fonction hydroxyle aux cycles aromatiques. Dans notre cas, ces deux distributions ont été éliminées et remplacées par la distribution 16 du Tableau VI-3. Cette distribution permet de générer les fonctions oxygénées de la version de Schnongs et coll., mais aussi de créer des nouvelles fonctions, comme la fonction peroxyde. De plus, dans la version précédente, le même codage informatique de certaines structures moléculaires n'était pas suffisamment précis et pouvait dans certains cas représenter deux molécules différentes. Les modifications apportées ont également permis de lever l'ambiguïté sur certaines liaisons de la molécule. Ce dernier point

est particulièrement important dans le calcul des propriétés de la molécule par la méthode de contribution de groupes.

Le dernier changement concerne la longueur des paraffines. Schnongs et coll. ont proposé de borner la longueur des chaînes entre 18 et 50 ce qui correspond aux paraffines avec des points d'ébullition entre 316°C à 575°C. Néanmoins, le point initial d'ébullition de certains RSV est supérieur à 316°C et les plus grandes molécules des résidus ont un point d'ébullition nettement supérieur à 575°C. Afin de lever ces incohérences, deux modifications ont été effectuées. La première modification a été l'augmentation de la longueur maximale de la chaîne de 50 à 100 atomes de carbone, ce qui porte le point final d'ébullition de 575°C à 720 °C. La deuxième modification a consisté à intégrer dans la méthode RS une corrélation qui permet de déterminer le nombre minimal d'atomes de carbone dans la paraffine à partir du point initial d'ébullition du RSV à construire. L'Équation VI-1 correspond à la fonction intégrée dans l'algorithme.

$$\ln(C_{min}) = -1.82 \times 10^{-6} \cdot (T_0 - 25)^2 + 5.64 \times 10^{-3} \cdot (T_0 - 25) + 1.3 \qquad \text{Équation VI-1}$$

où :

- C_{min} est le nombre minimum d'atomes de carbone dans la paraffine.
- T_0 est le point initial d'ébullition du RSV (°C).

En ce qui concerne les distributions des attributs moléculaires, trois types de fonctions ont été utilisés : des histogrammes, des fonctions exponentielles et des fonctions gamma. L'association des distributions avec les attributs moléculaires a été faite selon les critères décrits dans la section III.1.3.

D'après le Tableau VI-3, on peut remarquer que les distributions gamma ont un seule paramètre. Cette fonction de distribution est habituellement caractérisée par deux paramètres, un paramètre de forme et un paramètre d'échelle. Toutefois, dans l'optique de réduire le nombre de paramètres, les distributions gammas ont été utilisées en supposant que le paramètre d'échelle était toujours égal à deux fois le paramètre de forme. De ce fait, les coupes RSV sont, dans cette thèse, caractérisées par 16 distributions d'attributs moléculaires dont le nombre de paramètres indépendants est égal à 24.

VI.2.3.2 Définition du schéma de construction de molécules

Après avoir choisi les attributs moléculaires et les fonctions de distributions respectives, il convient de définir le diagramme de construction en concordance avec les hypothèses décrites dans la section VI.2.2. Dans le cadre du présent travail, les molécules ont été construites en utilisant le diagramme illustré dans la Figure VI-2.

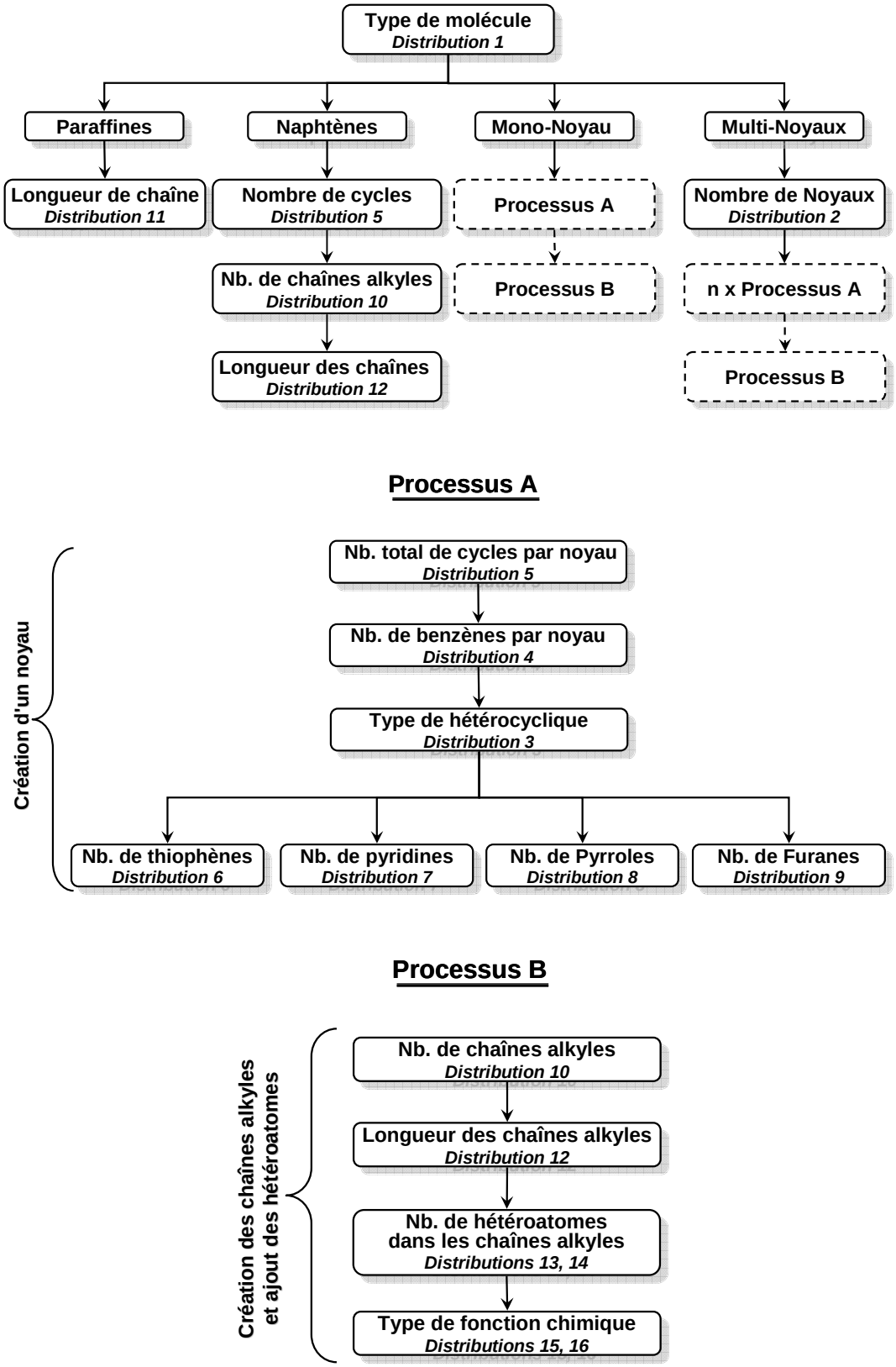


Figure VI-2. Schéma de construction des molécules de résidu sous vide.

La distribution 1 est la première à être échantillonnée pour déterminer le type de molécule à construire, c'est-à-dire pour déterminer si la molécule à construire est une

paraffine, un naphtène, un aromatique avec 1 noyau (Mono-Noyau) ou un aromatique avec plusieurs noyaux (Multi-Noyaux).

Si la molécule à construire est une paraffine, la distribution 11 est la seule à être utilisée de façon à établir la longueur de chaîne, autrement dit le nombre d'atomes de carbones de la paraffine.

Si la molécule à construire est un naphtène, la distribution 5 est mise à contribution pour déterminer le nombre de cyclohexanes qui composeront le noyau. Ensuite, le nombre et la longueur des chaînes alkyles sont définis en échantillonnant les distributions 10 et 12 pour chaque atome de carbone périphérique du noyau.

Si l'échantillonnage de la distribution 1 a sélectionné un aromatique mono-noyau, la molécule est construite à l'aide de deux processus en série. Le premier processus, noté processus A, concerne la construction du noyau aromatique, tandis que le deuxième, noté processus B, correspond à la création des chaînes alkyles, ainsi que l'ajout des hétéroatomes sur ces chaînes.

Le processus A consiste d'abord à déterminer le nombre des cycles dans le noyau en utilisant la distribution 5. À la valeur obtenue de l'échantillonnage de la distribution 5 est ajoutée l'unité pour assurer que le noyau possède au moins un cycle. Deuxièmement, la distribution 4 est mise à contribution pour établir le nombre de cycles benzéniques. Ici aussi, il est additionné l'unité à la valeur issue de l'échantillonnage de la distribution 4. Si ce dernier est inférieur au nombre total de cycles, la distribution 3 est utilisée afin de choisir le type d'hétérocycles à ajouter au noyau. Selon l'hétérocycle à ajouter, une distribution parmi les distributions 6, 7, 8 ou 9 est utilisée pour déterminer le nombre d'hétérocycliques à ajouter. Finalement, le nombre de cyclohexanes à ajouter est calculé par différence entre le nombre total de cycles défini par la distribution 4 et le nombre de benzènes et d'hétérocycles déjà sélectionnés.

Une fois le noyau construit sur la carte hexagonale, le processus B est démarré en utilisant les distributions 10 et 12 pour établir le nombre et la longueur des chaînes alkyles. Ces deux distributions sont échantillonnées pour chaque atome de carbone périphérique du noyau (cf. section III.1.5.2.3). Les hétéroatomes sont ensuite ajoutés dans les chaînes par l'intermédiaire des distributions 13, 14, 15 et 16. La distribution 13 est mise à contribution pour chacun des atomes de carbone pour décider si l'atome est remplacé ou non par une fonction soufrée. Si c'est le cas, l'atome de carbone est remplacé par la fonction soufrée, sinon la distribution 14 est échantillonnée pour choisir cette fois si l'atome de carbone est transformé en une fonction azotée ou oxygénée. Si la réponse est négative, aucun remplacement n'est fait, mais si elle est positive, l'atome de carbone sera remplacé par une fonction azotée ou oxygénée désignée par les distributions 15 et 16.

Enfin les molécules aromatiques multi-noyaux sont construites de la même façon que les molécules mono-noyau, à l'exception de l'utilisation de la distribution 2. En effet, la seule différence entre les molécules aromatiques mono-noyau et les molécules aromatiques multi-noyaux est le nombre de noyaux. Par conséquent, la construction des molécules multi-noyaux commence par définir par l'intermédiaire de la distribution 2 le nombre de noyaux à construire. Cette distribution est échantillonnée jusqu'à que le nombre de noyaux soit supérieur à 2. Ensuite, les processus A et B sont utilisés pour construire les noyaux et pour connecter des chaînes alkyles sur les atomes périphériques des molécules.

Un dernier point à souligner ici concerne le calcul des propriétés des molécules. Schnongs et coll. **[Schnongs, 2005]** ont utilisé la méthode Stein **[Stein & Brown, 1994]** pour estimer le point d'ébullition des molécules et une méthode corrélative basée sur les coefficients de répartition octanol/eau pour déterminer la famille SARA à laquelle appartient chaque molécule. Au cours de cette thèse, ces deux méthodes ont montré que leurs estimations sont très imprécises. C'est pourquoi, les méthodes d'estimation du point d'ébullition et d'analyse SARA ont été modifiées. Dans le cas du point ébullition, la méthode développée par Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2011]** a été étendue aux molécules azotées et oxygénées puis intégrée dans le modèle. Pour déterminer la famille SARA de chaque molécule, une nouvelle approche à été développée, qui est basée sur le diagramme de phases solvant/résidu développé par Wiehe **[Wiehe, 1994, Process Chemistry of Petroleum Macromolecules, 2008]**. Ces deux méthodes sont décrites dans l'annexe B.

VI.2.3.3 Choix des filtres analytiques

Les filtres analytiques sont utilisés lorsque la molécule est construite. Ils permettent d'éliminer les molécules ayant des propriétés inadéquates par rapport aux données analytiques. Dans le modèle actuel, les analyses utilisées comme filtre analytique sont l'analyse élémentaire, l'analyse RMN ^{13}C, l'analyse SARA et la distillation simulée.

Les filtres analytiques associés à l'analyse élémentaire et la RMN ^{13}C éliminent les molécules qui possèdent des éléments dont la valeur expérimentale est nulle. Par exemple, si la teneur en oxygène est nulle, toutes les molécules oxygénées seront éliminées. Le filtre associé à l'analyse SARA fonctionne de façon analogue à celui de l'analyse élémentaire et de l'analyse RMN ^{13}C, mais appliqué à leurs familles. Par exemple, lorsqu'un résidu ne contient pas de saturés, toutes les molécules qui appartiennent à cette famille SARA seront éliminées.

Enfin, le filtre associé à la distillation simulée est utilisée pour empêcher la formation de molécules dont la température normale d'ébullition est inférieure au point d'ébullition initial de la courbe moins cinq degrés. Cette correction de cinq degrés est utilisée à cause de la la

reproductibilité analytique et du biais existant entre le point d'ébullition réel et celui donné par la courbe de distillation simulée **[ASTM D2887]**.

VI.2.3.4 Choix de la taille du mélange et des paramètres de l'algorithme génétique

Le choix de la taille du mélange des molécules et des paramètres de l'algorithme génétique est fait de manière à trouver un compromis entre le temps de calcul et l'efficacité de l'estimation des paramètres des distributions. Le Tableau VI-4 liste les valeurs utilisées pour reconstruire les coupes RSV. En ce qui concerne la fonction objectif, il a été considéré que les poids associés aux propriétés sont égal à 1.

Tableau VI-4. Le nombre de molécules du mélange et les valeurs des paramètres de l'algorithme génétique utilisées lors de la reconstruction stochastique de résidus sous vide

Numéro	Paramètres	Valeur
1	Nombre de molécules dans le mélange par individu	5000
2	Nombre d'itérations de l'algorithme	100
3	Nombre d'individus initiaux de la population	2048
4	Pourcentage maximum de molécules refusées	50
5	Pourcentage de paramètres sujet à la mutation par individu	25
6	Nombre de croisements (Cross-over)	1
7	Pourcentage de parents (Élitisme)	50
8	Nombre minimum d'individus	128
9	Vitesse de réduction du nombre des individus	1
10	Fréquence de la réévaluation de parents	1

L'estimation des paramètres de distribution a été effectuée à l'aide de l'algorithme génétique décrit précédemment (cf. section III.1.9.2) pendant 100 générations (itérations). La population initiale contient 2048 individus (ensembles de paramètres). Chaque individu est représenté par un mélange de 5000 molécules. Lors de la génération des molécules, l'algorithme génétique peut refuser au maximum 2500 molécules (50% de la taille du mélange). A chaque itération, les 50% meilleurs individus (les plus petites valeurs de la fonction objectif) sont combinés, deux à deux, par un point de croisement afin de créer deux enfants. Chaque paramètre des enfants est aussi soumis à une mutation, dont la probabilité d'apparition est de 25%. La nouvelle génération est donc composée à 50% des parents et à 50% des enfants. Le nombre d'individus est réduit de moitié (vitesse de réduction = 1) aux itérations 2, 4, 8, 16 puis toutes les 16 itérations avant la reproduction des parents jusqu'à atteindre le nombre minimal de 256 individus. Pour plus information sur choix des valeurs des paramètres de l'algorithme, le lecteur est invité à consulter la section III.1.9.2.

La Figure VI-3 donne l'évolution de la plus faible valeur de la fonction objectif (meilleur individu), ainsi que de la moyenne des valeurs de la fonction objectif de tous les individus au cours de l'estimation des paramètres des distributions pour le RSV Athabasca.

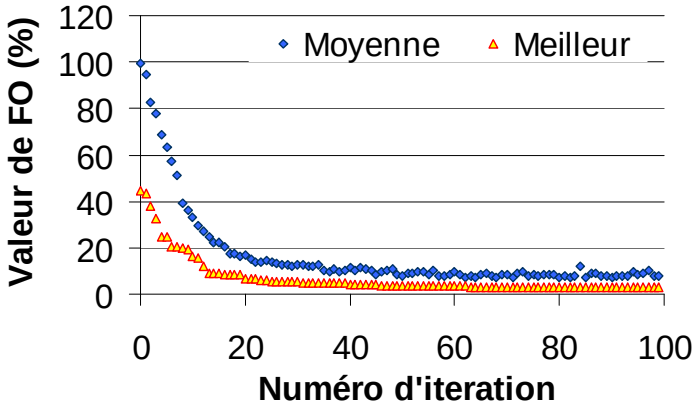


Figure VI-3. Évolution de la valeur de la fonction objectif du meilleur individu et l'évolution de la moyenne des valeurs de la fonction objectif des N individus au cours de l'estimation des paramètres des distributions pour le RSV Athabasca.

D'après cette figure, on observe pour la valeur de la fonction objectif du meilleur individu et pour la moyenne des fonctions objectifs une diminution importante au début de l'estimation et une stagnation de celles-ci à partir de la 50éme itération. Pour le meilleur individu, la valeur de la fonction objectif stabilise autour 3% alors qu'initialement, elle était de l'ordre de 44%, tandis que la moyenne des fonctions objectifs diminuent de 99% jusqu'à 8%. Le meilleur individu n'atteint pas la valeur nulle pour sa fonction objectif ce qui laisse présager que certaines propriétés du mélange présentent des écarts par rapport des données expérimentales. Une évolution similaire de la fonction objectif est observée pour les autres RSV.

VI.2.3.5 Reproductibilité de la reconstruction stochastique

La méthode de reconstruction stochastique consiste à générer un mélange de molécules représentatif d'une coupe pétrolière par échantillonnage d'un ensemble de distributions d'attributs moléculaires qui sont elles-mêmes modifiées par la méthode. La reproductibilité de la reconstruction stochastique est donc affectée par l'échantillonnage des distributions et par l'estimation des paramètres de distributions. Deux études de sensibilité ont donc été menées sur ces opérations afin d'évaluer leur impact sur la reproductibilité de l'étape de reconstruction stochastique lors de la génération des mélanges de molécules de RSV. Les deux études ont été effectuées sur le RSV Oural.

VI.2.3.5.1 Reproductibilité de l'échantillonnage de distributions

Cette étude consiste à évaluer les fluctuations des propriétés du mélange lors de l'échantillonnage des distributions. Pour ce faire, dix mélanges de 5000 molécules ont été générés à partir du même ensemble de distributions. La moyenne des propriétés de chacun des mélanges a été calculée, ainsi que les écarts-types associés. Les résultats obtenus par cette étude (colonne « génération ») sont comparés aux données expérimentales dans le Tableau VI-5. Les erreurs expérimentales présentées dans le Tableau VI-5 correspondent à la reproductibilité des tests analytiques. Afin d'utiliser la même définition de la reproductibilité entre les données calculées et expérimentales, une reproductibilité théorique a été calculée à partir de l'écart type des propriétés du mélanges à partir de l'équation suivante **[ASTM D6300]**:

$$R = 2.8\,\sigma \qquad \text{Équation VI-2}$$

où :

- σ représente l'écart-type.

Les résultats obtenus montrent que l'échantillonnage des distributions n'introduit pas de fluctuations significatives sur les propriétés des mélanges de molécules. Pour l'analyse élémentaire, on constate que la reproductibilité des propriétés calculées est meilleure que la reproductibilité analytique, ce qui indique que la méthode est plus précise que les techniques analytiques. En ce qui concerne la variation entre les 10 différents échantillonnages, on peut remarquer que l'erreur relative (rapport entre la reproductibilité R et la valeur moyenne) de la teneur en carbone (0,2%) et en hydrogène (0,7%) est inferieure à celle de la teneur en soufre (4,1%), en azote (7,7 %) et en oxygène (11,6%). Ce résultat montre que la méthode de reconstruction stochastique conduit à une variation plus importante quand elle doit reproduire des éléments qui sont présents en faible quantités. Par contre, les mesures analytiques des éléments en faible quantité sont également moins précises. En comparant les deux reproductibilités, on peut considérer que la prédiction de l'analyse élémentaire comme constante pour tous les mélanges.

En ce qui concerne les signatures RMN ^{13}C, la reproductibilité des propriétés calculées est meilleure que la reproductibilité analytique. Les erreurs relatives sur les teneurs en carbone aromatique et en carbone saturé sont faibles (1 et 3%), ce qui indique que ces propriétés ne varient que très peu lors des différents échantillonnages aléatoires des distributions.

Tableau VI-5. Comparaison entre les données expérimentales et les propriétés moyennes de dix mélanges de molécules obtenus par échantillonnage d'un seul ensemble de distributions (Génération) ou de dix ensembles différents de distributions optimisées (Optimisation) pour le RSV Oural.

		Expérimentale		**Génération**		**Optimisation**	
		Valeur	**Reprod.**	**Moyenne**	**Reprod.**	**Moyenne**	**Reprod.**
Analyse élémentaire							
Carbone	(% poids)	85.5	0.8	85.4	0.15	85.7	0.69
Hydrogène	(% poids)	10.6	0.4	10.6	0.07	10.4	0.49
Soufre	(% poids)	2.7	0.3	2.8	0.11	2.6	0.38
Azote	(% poids)	0.6	0.2	0.6	0.04	0.6	0.10
Oxygène	(% poids)	0.6	0.2	0.6	0.07	0.6	0.08
RMN ^{13}C							
C saturé	(% atom.)	72.8	2.8	73.0	0.9	72.6	1.6
C aromatique	(% atom.)	27.2	2.8	27.0	0.9	27.4	1.6
SARA							
Saturés	(% poids)	11.7	3.0	11.0	1.1	11.9	1.7
Aromatiques	(% poids)	46.1	3.0	42.5	2.3	43.7	5.4
Résines	(% poids)	37.6	3.0	39.6	3.5	39.9	5.5
Asphaltènes	(% poids)	4.6	3.0	7.0	2.1	4.5	1.8
Distillation simulée							
Point initial	(°C)	384	5	379	1	379	1
5 % poids	(°C)	496	5	449	3	470	70
10 % poids	(°C)	520	5	497	7	532	77
20 % poids	(°C)	550	5	590	12	622	67
30 % poids	(°C)	574	5	671	15	692	55
40 % poids	(°C)	598	5	738	13	751	49
Autres							
Masse molaire	g/mol	726.7	-	741.7	14.1	720.7	28.7

Pour les fractions SARA, on remarque que la reproductibilité de l'échantillonnage est meilleure que la reproductibilité analytique, à part pour la famille des résines. En ce qui concerne la variation entre les 10 différents échantillonnages, les aromatiques et les résines, avec une erreur relative de 5 et 9%, sont moins affectées par l'échantillonnage aléatoire que la famille saturés (10%) et que elle-même est déjà moins affectée que la famille asphaltène (30%). Cette dernière famille a en effet la plus faible teneur et la création d'une molécule asphalténique supplémentaire représente donc un impact plus important sur le résultat final. Ce comportement est similaire à celui observé pour l'analyse élémentaire et est dû au fait que l'échantillonnage aléatoire de la méthode de reconstruction stochastique introduit une variation plus forte dans la représentation précise des éléments ou propriétés en faible

quantités. Dans le cas de l'analyse SARA, il est néanmoins important de souligner la complexité de la famille asphaltène. Tout d'abord, la plus grande concentration des hétéroatomes se trouve dans cette famille. Deuxièmement, les molécules asphalténiques possèdent les structures les plus vastes et les plus complexes du RSV, ce qui mène aux plus fortes masses molaires. Et troisièmement, la fraction des asphaltènes est la plus petite parmi les familles SARA. Au vu de la masse molaire plus importante de ces molécules, les asphaltènes sont généralement représentés par un très faible nombre de molécules. Pour toutes ces raisons, les fluctuations observées sur les asphaltènes peuvent être considérées comme acceptables.

Au niveau de distillation simulée, des écarts relativement importants entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites sont observées, notamment sur la dernière partie de la courbe. La courbe de distillation est calculée à partir des températures d'ébullition estimées par une méthode de contribution de groupes. Cette méthode corrélative a été calée sur une base de données de températures d'ébullition ne contenant que des molécules qui ont une température d'ébullition de 550°C au maximum (cf. annexe B), ce qui est en dessous de celles observées pour environ 80% des molécules de la coupe RSV. Par conséquent, au-delà de cette température, les points d'ébullition sont déterminés par extrapolation ce qui peut conduire à des écarts significatifs entre la valeur estimée et la vraie valeur de température d'ébullition.

En ce qui concerne les fluctuations dans la courbe de distillation, l'erreur relative est assez faible pour tous les points de la courbe (< 3%) ce qui suggère que cette propriété n'est que peu affectée par l'échantillonnage des distributions. Enfin, la masse molaire présente un comportement similaire à celui observé pour la distillation simulée. La valeur est bien prédite et les fluctuations observées sont légères, car l'erreur relative n'est pas très importante (< 2 %).

Ces résultats montrent donc que les propriétés du mélange ne sont pas affectées par l'échantillonnage des distributions lorsque les mélanges générés contiennent (au moins) 5000 molécules.

VI.2.3.5.2 Reproductibilité de l'estimation de paramètres

Pour évaluer l'effet de l'estimation des paramètres de distributions, les distributions d'attributs moléculaires du RSV Oural ont été optimisées dix fois en partant du même jeu de paramètres de départ. Les optimisations ont été effectuées selon les conditions décrites dans la section VI.2.3.4. Une fois les paramètres estimés, chacune des dix distributions a été échantillonnée afin de générer dix mélanges de molécules. Les propriétés des mélanges ont ensuite été moyennées. Les valeurs moyennes des propriétés et la reproductibilité sont présentées dans la dernière colonne du Tableau VI-5 (colonne « Optimisation »). La

reproductibilité a été calculée à partir de l'Équation VI-2. Les valeurs estimées des paramètres et les valeurs minimales de la fonction objectif ont également été moyennés. Les valeurs moyennées, ainsi que les écart-types, sont donnés dans le Tableau VI-6.

Regardons tout d'abord les mélanges de molécules et leurs propriétés. D'après le Tableau VI-5, les mélanges de molécules ont des propriétés proches des données expérimentales. Les compositions élémentaires des mélanges de molécules montrent un bon accord avec les valeurs expérimentales. En outre, la reproductibilité des valeurs calculées est évidemment plus faible que dans la reproductibilité obtenue avec un simple ré-échantillonnage, mais elle est similaire à celle des données expérimentales.

Les signatures RMN ^{13}C et l'analyse SARA calculées sont également prédites dans la plage de l'erreur expérimentale. Pour la RMN ^{13}C, les deux signatures ont une reproductibilité calculée qui est meilleure que celle des données expérimentales, tandis que dans le cas de l'analyse SARA, seule la reproductibilité calculée des fractions de saturés et d'asphaltènes est meilleure que la reproductibilité analytique.

La distillation simulée est de nouveau mal prédite. C'est également la propriété qui présente les valeurs de reproductibilité les plus importantes. La courbe de distillation est calculée en supposant une séparation parfaite des molécules. Cette hypothèse fait que la courbe de distillation simulée ait un comportement quasi-linéaire ce qui ne permet pas de retrouver les ruptures de pente caractéristiques autour des points initiaux. L'algorithme génétique peut trouver des paramètres minimisant les écarts au début de la courbe de distillation au détriment des points intermédiaires de la courbe, soit l'inverse. La courbe de distillation ne pourra jamais être entièrement bien représentée avec la représentation actuelle de la distillation simulée.

La masse molaire moyenne prédite montre également une bonne correspondance avec la valeur expérimentale. La reproductibilité des valeurs calculées est environ 2 fois plus importante que la reproductibilité obtenue avec un simple ré-échantillonnage et correspond à une erreur relative de 4 %.

Comme pour l'étude de l'échantillonnage de distributions, les erreurs relatives les plus importantes sont celles de la teneur en asphaltènes (39%) et des teneurs en hétéroatomes (13% à 18%).

En ce qui concerne les valeurs de paramètres estimés, on constante, d'après le Tableau VI-6, que, entre les dix optimisations, il existe des fluctuations significatives dans leurs valeurs des paramètres des distributions. Les écarts-type des paramètres de distributions varient de 1% jusqu'à 105%. Il est donc évident que l'estimation de certains paramètres des distributions n'est pas reproductible, surtout pour les paramètres ayant de faibles valeurs.

Tableau VI-6. Valeurs moyennes des paramètres de distributions obtenues par dix optimisations indépendantes pour le RSV Oural

		Moyenne	Écart-type	Écart-type (%)
- Distribution 1 -	Attribut "Paraffines"	0.080	0.056	70%
Type de molécule	Attribut "Naphtènes"	0.051	0.041	80%
	Attribut "Mono-Noyau"	0.758	0.050	7%
	Attribut "Multi-Noyaux" †	*0.111*	*0.058*	*52%*
- Distribution 2 -	Valeur λ^{-1}	3.504	1.896	54%
Nombre de noyaux				
- Distribution 3 -	Attribut "Thiophène"	0.277	0.151	54%
Type d'hétérocyclique	Attribut "Pyridine"	0.267	0.172	64%
	Attribut "Pyrrole"	0.139	0.096	69%
	Attribut "Furane" †	*0.317*	*0.170*	*54%*
- Distribution 4 -	Valeur λ^{-1}	4.081	0.468	11%
Nombre de benzènes				
- Distribution 5 -	Valeur α	4.503	2.366	53%
Nombre de cycles				
- Distribution 6 -	Attribut "0"	0.312	0.208	67%
Nombre de thiophènes	Attribut "1"	0.514	0.216	42%
	Attribut "2" †	*0.174*	*0.091*	*52%*
- Distribution 7 -	Attribut "0"	0.537	0.256	48%
Nombre de pyridines	Attribut "1"	0.089	0.079	89%
	Attribut "2 †*"*	*0.374*	*0.214*	*57%*
- Distribution 8 -	Attribut "0"	0.400	0.214	54%
Nombre de pyrroles	Attribut "1"	0.179	0.176	98%
	Attribut "2" †	*0.421*	*0.158*	*38%*
- Distribution 9 -	Attribut "0"	0.376	0.185	49%
Nombre de furanes	Attribut "1"	0.369	0.211	57%
	Attribut "2" †	*0.255*	*0.160*	*63%*
- Distribution 10 -	Attribut "Non"	0.615	0.081	13%
Dg. de substitution en chaîne alkyle	*Attribut "Oui"* †	*0.385*	*0.081*	*21%*
- Distribution 11 -	Valeur α	2.900	1.528	53%
Longueur des paraffines				
- Distribution 12 -	Valeur λ^{-1}	4.234	0.581	14%
Longueur des chaînes alkyles				
- Distribution 13 -	Attribut "Non"	0.987	0.008	1%
Degré de substitution en soufre	*Attribut "Oui"* †	*0.013*	*0.008*	*62%*
- Distribution 14 -	Attribut "Non"	0.995	0.005	1%
Dg. de substitution en hétéroatomes	*Attribut "Oui"* †	*0.005*	*0.005*	*100%*
- Distribution 15 -	Attribut "Azote"	0.245	0.256	105%
Type d'hétéroatome	*Attribut "Oxygène"* †	*0.755*	*0.256*	*34%*
- Distribution 16 -	Attribut "Éther"	0.799	0.155	19%
Type de fonction oxygéné	*Attribut "Carbonyle"* †	*0.201*	*0.155*	*77%*
	Fonction Objectif	**3.124**	**0.530**	**17%**

† Les paramètres en italique sont calculés à partir des paramètres indépendants du modèle

La principale source des fluctuations dans les valeurs des paramètres des distributions est le sur-paramétrage du modèle de reconstruction stochastique de RSV. En effet, l'ensemble des distributions possède 24 paramètres qui sont estimés à partir de 18 mesures expérimentales en utilisant 6 points de la courbe de distillation (l'utilisation des 40 premiers points de la courbe pourrait améliorer ce ratio en apparence, mais n'apporterait pas vraiment de nouvelles informations). De plus, les données analytiques fournissent tellement peu d'informations moléculaires que certains paramètres sont ajustés à partir d'une seule mesure expérimentale. Par exemple, l'ajustement du premier paramètre de la distribution 3 et des paramètres des distributions 6 et 13 est effectué à partir de la seule teneur en soufre. Il est donc évident que la même teneur en soufre total peut être obtenue en utilisant différentes combinaisons de valeurs pour ces trois paramètres.

Le problème du sur-paramétrage peut être surmonté soit par l'augmentation du nombre de mesures expérimentales, soit par la réduction du nombre de paramètres, soit par l'introduction de contraintes. Dans le cas des coupes RSV, l'introduction de contraintes semble être la seule solution envisageable car les deux premières solutions n'apporteront pas d'améliorations significatives au modèle. En effet, parmi les analyses disponibles, les signatures détaillées de RMN ^{13}C sont les seules données qui pourraient améliorer l'estimation des paramètres puisque cette analyse contient 5 nouvelles informations moléculaires. En ce qui concerne le nombre de paramètres, celui-ci ne peut pas facilement être réduit à moins de 24 paramètres sans faire disparaitre des attributs moléculaires. Parmi les attributs utilisés, le type de fonction oxygénée pourra éventuellement être éliminé car ces fonctions ne peuvent pas être quantifiées analytiquement. En revanche, certaines techniques analytiques ont permis d'identifier ces fonctions oxygénées dans les résidus **[Merdrignac & Espinat, 2007]**. C'est pourquoi, cet attribut moléculaire a été gardé dans le modèle de reconstruction de résidus. Les contraintes pourront être introduites de différentes façons. La première consiste à faire des hypothèses simplificatrices lors de la construction de molécules, tandis que la deuxième consiste à imposer une gamme de variation plus étroite pour la valeur des paramètres.

Une autre source conduisant à des fluctuations sur les valeurs des paramètres des distributions concerne le choix des types de fonctions de probabilité associées à chaque attribut moléculaire. La fonction de distribution doit avoir la même forme que celle des données expérimentales. Néanmoins, les analyses du RSV ne permettent pas d'avoir accès à la vraie distribution de leurs attributs moléculaires.

Enfin, les incertitudes des mesures expérimentales, les incohérences entre certaines analyses, ainsi que le caractère aléatoire de la méthode d'échantillonnage, contribuent également aux fluctuations dans les valeurs estimées des paramètres.

VI.2.3.6 Résultats obtenus après l'étape de reconstruction stochastique

L'étape de reconstruction stochastique a été réalisée pour quatre coupes RSV : Maya, Oural, Buzurgan et Athabasca. Les résultats obtenus après cette étape sont présentés dans cette section.

Les résultats obtenus concernent, en premier lieu, les valeurs des paramètres de distributions après l'étape d'estimation. Le Tableau VI-7 et Tableau VI-8 fournissent les valeurs de ces paramètres pour les quatre RSV. Comme il a été mentionné dans la section précédente, l'estimation des paramètres n'est pas très reproductible. De ce fait, il est difficile de faire une interprétation précise des valeurs estimées pour les paramètres. Malgré cela, on peut toujours faire une comparaison entre les différents résidus. Cette comparaison est faite en calculant la moyenne statistique des fonctions de distributions continues, autrement dit le nombre moyen de noyaux, le nombre moyen de cycles par noyau, le nombre de benzènes par noyau et la longueur moyenne des chaînes paraffiniques et des chaînes alkyles. Les moyennes sont données dans le Tableau VI-9.

Les valeurs présentées dans le Tableau VI-9 correspondent en fait à la moyenne statistique corrigée car au cours de la construction des molécules, des distributions sont décalées de manière à respecter certaines contraintes ou hypothèses. Le nombre de cycles, le nombre de benzènes et la longueur des chaînes alkyles sont égales à un plus la moyenne statistique des distributions 5, 4 et 12, respectivement. Pour la longueur des paraffines, la moyenne statistique de la distribution 11 a été additionnée au nombre minimum de carbone d'une paraffine estimé à partir de l'Équation VI-1. Le nombre de noyaux est le seul attribut qui n'a pas eu besoin d'une correction.

D'après le Tableau VI-9, on remarque que les molécules des quatre résidus sont complètement différentes. Les molécules du RSV Maya possèdent en moyenne 3 noyaux qui sont chacun constitués de 5 cycles en moyenne. Pour ce RSV, le nombre de benzènes par noyau est en moyenne supérieur au nombre de cycles par noyau ce qui suggère que les noyaux aromatiques possèdent, en moyenne, plus de cycles que les noyaux saturés (naphtènes). Pour les autres RSV, les molécules sont constituées, en moyenne, par 1 noyau, mais avec des structures très différentes. Pour l'Athabasca et l'Oural, la taille moyenne des noyaux est de 5 cycles, mais ceux d'Athabasca possèdent un caractère plus aromatique. De plus, leurs noyaux aromatiques sont plus grands que les noyaux saturés, comme pour le cas du RSV Maya. Les molécules du RSV Buzurgan, pour sa part, ont les plus grands noyaux avec une moyenne de 6.7 cycles par noyaux et de 5.8 benzènes par noyaux.

Tableau VI-7. Valeurs estimées pour les paramètres des distributions pour les RSV Maya et Oural

		Maya	**Oural**
- Distribution 1 - Type de molécule	Attribut "Paraffines"	0.055	0.000
	Attribut "Naphtènes"	0.047	0.084
	Attribut "Mono-Noyau"	0.654	0.742
	Attribut "Multi-Noyau" †	*0.244*	*0.174*
- Distribution 2 - Nombre de noyaux	Valeur λ^{-1}	3.070	1.109
- Distribution 3 - Type d'hétérocyclique	Attribut "Thiophène"	0.333	0.361
	Attribut "Pyridine"	0.192	0.361
	Attribut "Pyrrole"	0.271	0.086
	Attribut "Furane" †	*0.204*	*0.192*
- Distribution 4 - Nombre de benzènes	Valeur λ^{-1}	4.991	2.429
- Distribution 5 - Nombre de cycles	Valeur α	1.417	1.407
	Valeur β †	*2.834*	*2.814*
- Distribution 6 - Nombre de thiophènes	Attribut "0"	0.649	0.047
	Attribut "1"	0.298	0.507
	Attribut "2" †	*0.053*	*0.446*
- Distribution 7 - Nombre de pyridines	Attribut "0"	0.472	0.829
	Attribut "1"	0.190	0.055
	Attribut "2" †	*0.338*	*0.116*
- Distribution 8 - Nombre de pyrroles	Attribut "0"	0.803	0.138
	Attribut "1"	0.033	0.052
	Attribut "2" †	*0.164*	*0.810*
- Distribution 9 - Nombre de furanes	Attribut "0"	0.439	0.191
	Attribut "1"	0.249	0.477
	Attribut "2" †	*0.312*	*0.332*
- Distribution 10 - Degré de substitution en chaîne alkyle	Attribut "Non"	0.588	0.830
	Attribut "Oui" †	*0.412*	*0.170*
- Distribution 11 - Longueur des paraffines	Valeur α	4.267	2.030
	Valeur β †	*8.534*	*4.060*
- Distribution 12 - Longueur des chaînes alkyles	Valeur λ^{-1}	2.593	5.199
- Distribution 13 - Degré de substitution en soufre	Attribut "Non"	0.970	0.999
	Attribut "Oui" †	*0.030*	*0.001*
- Distribution 14 - Degré de substitution en hétéroatomes	Attribut "Non"	0.996	0.998
	Attribut "Oui" †	*0.004*	*0.002*
- Distribution 15 - Type d'hétéroatome	Attribut "Azote"	0.049	0.217
	Attribut "Oxygène" †	*0.951*	*0.783*
- Distribution 16 - Type de fonction oxygéné	Attribut "Ether"	0.717	0.763
	*Attribut "C*arbonyle*"* †	*0.283*	*0.237*

† Les paramètres en italique sont calculés à partir des paramètres indépendants du modèle (police normale).

Tableau VI-8. Valeurs estimées des paramètres de distribution pour les RSV Buzurgan et Athabasca.

		Buzurgan	**Athabasca**
- Distribution 1 - Type de molécule	Attribut "Paraffines"	0.059	0.003
	Attribut "Naphtènes"	0.032	0.070
	Attribut "Mono-Noyau"	0.783	0.653
	Attribut "Multi-Noyau" †	0.126	0.274
- Distribution 2 - Nombre de noyaux	Valeur λ^{-1}	1.342	1.102
- Distribution 3 - Type d'hétérocyclique	Attribut "Thiophène"	0.550	0.273
	Attribut "Pyridine"	0.150	0.324
	Attribut "Pyrrole"	0.076	0.049
	Attribut "Furane" †	0.224	0.354
- Distribution 4 - Nombre de benzènes	Valeur λ^{-1}	4.774	4.671
- Distribution 5 - Nombre de cycles	Valeur α	1.689	1.459
	Valeur β †	3.378	2.918
- Distribution 6 - Nombre de thiophènes	Attribut "0"	0.667	0.279
	Attribut "1"	0.251	0.344
	Attribut "2" †	0.082	0.377
- Distribution 7 - Nombre de pyridines	Attribut "0"	0.648	0.434
	Attribut "1"	0.272	0.315
	Attribut "2" †	0.080	0.251
- Distribution 8 - Nombre de pyrroles	Attribut "0"	0.260	0.746
	Attribut "1"	0.067	0.120
	Attribut "2" †	0.673	0.134
- Distribution 9 - Nombre de furanes	Attribut "0"	0.262	0.009
	Attribut "1"	0.540	0.842
	Attribut "2" †	0.198	0.149
- Distribution 10 - Degré de substitution en chaîne alkyle	Attribut "Non"	0.863	0.675
	Attribut "Oui" †	0.137	0.325
- Distribution 11 - Longueur des paraffines	Valeur α	3.680	3.417
	Valeur β †	7.360	6.834
- Distribution 12 - Longueur des chaînes alkyles	Valeur λ^{-1}	4.932	3.075
- Distribution 13 - Degré de substitution en soufre	Attribut "Non"	0.942	0.956
	Attribut "Oui" †	0.058	0.044
- Distribution 14 - Degré de substitution en hétéroatomes	Attribut "Non"	0.990	1.000
	Attribut "Oui" †	0.010	0.000
- Distribution 15 - Type d'hétéroatome	Attribut "Azote"	0.116	0.981
	Attribut "Oxygène" †	0.884	0.019
- Distribution 16 - Type de fonction oxygéné	Attribut "Ether"	0.972	0.607
	*Attribut "C*arbonyle*"* †	0.028	0.393

† Les paramètres en italique sont calculés à partir des paramètres indépendants du modèle (police normale).

Tableau VI-9. Moyennes des cinq attributs moléculaires pour les résidus sous vide Maya, Oural, Buzurgan et Athabasca obtenus à partir des distributions optimisées.

	Maya	**Oural**	**Buzurgan**	**Athabasca**
Nombre moyen de noyaux	3.1	1.1	1.3	1.1
Nombre moyen de cycles par noyau	5.0	5.0	6.7	5.3
Nombre moyen de benzènes par noyau	6.0	3.4	5.8	5.7
Longueur moyenne des paraffines	51.6	30.2	48.6	43.0
Longueur moyenne des chaînes alkyles	3.6	6.2	5.9	4.1

En ce qui concerne les chaînes aliphatiques, le RSV Maya possède les plus longues paraffines, ainsi que les plus courtes chaînes alkyles. A l'opposé, le RSV Oural contient les plus grandes chaînes alkyles et les plus courtes paraffines.

Les distributions optimisées permettent également de générer les mélanges de 5000 molécules représentatifs des résidus. Les propriétés des mélanges sont fournies sous forme de données brutes dans les tableaux de l'annexe D. L'analyse et la discussion de quatre tableaux des données brutes en parallèle peuvent facilement devenir fastidieuses et très difficile. C'est pourquoi, les données brutes des analyses ont été mises sur plusieurs diagrammes de parités. On retrouve donc des diagrammes de parité pour l'analyse élémentaire, la masse molaire, la RMN ^{13}C (teneur en carbone aromatique et en carbone saturé), l'analyse SARA et la distillation simulée. Dans ces diagrammes, le trait plein correspond à un ajustement parfait (ligne de parité), tandis que les lignes en pointillés délimitent l'intervalle d'incertitude des données expérimentales. L'incertitude analytique correspond en fait à la reproductibilité des différentes analyses. Pour certaines propriétés, comme pour la teneur en soufre ou la teneur en azote, les données expérimentales ont été obtenues par différentes techniques analytiques différentes dont les incertitudes sont différentes entre elles. Pour pouvoir représenter l'intervalle d'incertitude de ces propriétés sur le diagramme de parité, les incertitudes des techniques analytiques ont été repris sous la forme d'une équation unique qui est présenté dans les diagrammes de parités respectives.

VI.2.3.6.1 Les diagrammes de parité de l'analyse élémentaire

Lors de la reconstruction de résidus, l'analyse élémentaire fournit la teneur en cinq éléments : carbone, hydrogène, soufre, azote et oxygène. Le diagramme de parité de chaque élément est présenté dans les figures VI-4 - VI-8.

Intéressons nous, tout d'abord, aux valeurs expérimentales. Parmi les cinq éléments, les hétéroatomes, et surtout le soufre, sont ceux qui ont une plus importante variation entre les différents RSV. L'Athabasca (7.4 %poids) et le Buzurgan (6.5 %poids) possèdent des quantités importantes d'hétéroatomes par rapport à l'Oural (3.9 %poids) et le Maya (4.6 %poids). Étant donné que ces éléments sont des impuretés pour les produits pétroliers, leur

élimination est un de principaux objectifs des procédés traitant les charges lourdes. C'est pourquoi, ces éléments doivent bien être représentés dans le mélange de molécules issues de la reconstruction moléculaire.

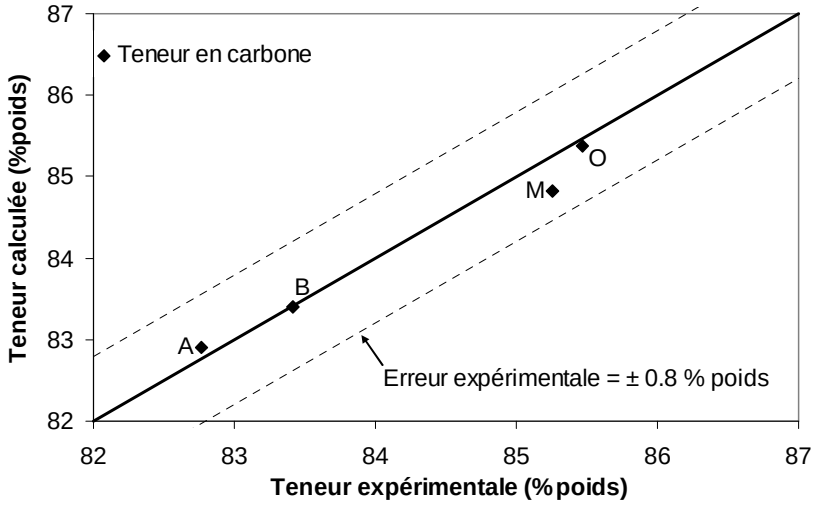


Figure VI-4. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en carbone après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

Malgré les différences entre les résidus, les cinq analyses sont globalement bien représentées. Les écarts entre les propriétés des mélanges de molécules et les données expérimentales sont inférieures aux erreurs analytiques.

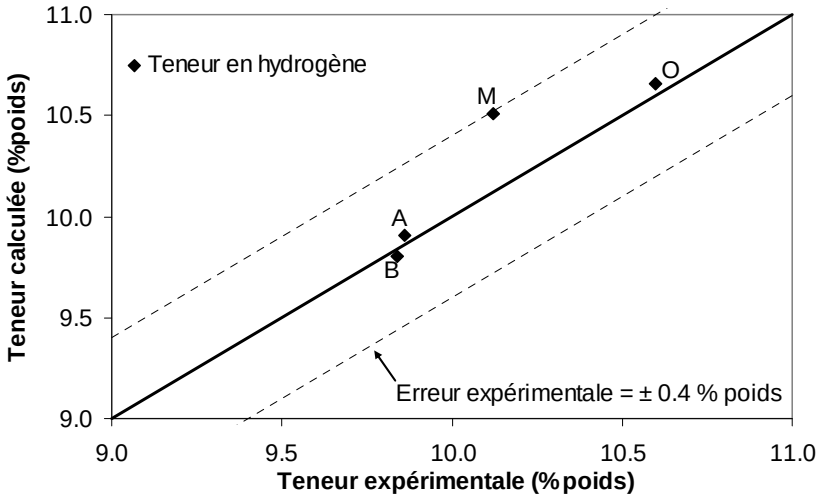


Figure VI-5. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en hydrogène après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

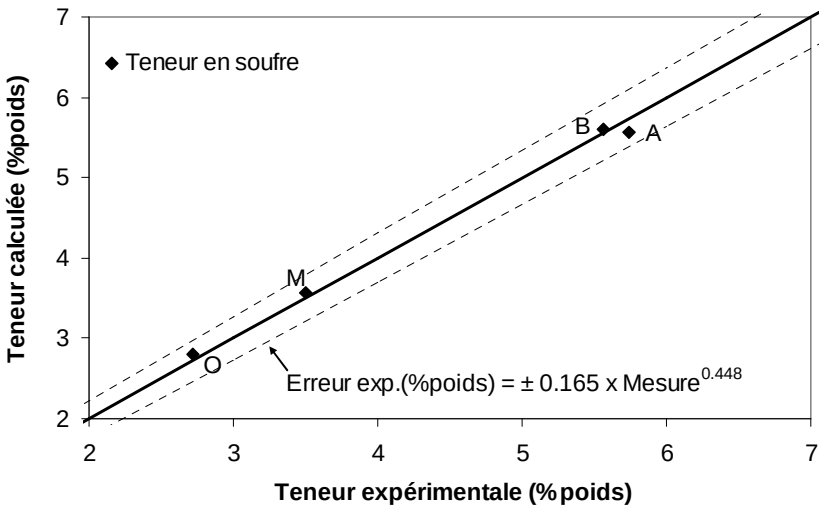


Figure VI-6. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en soufre après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.[‡‡]

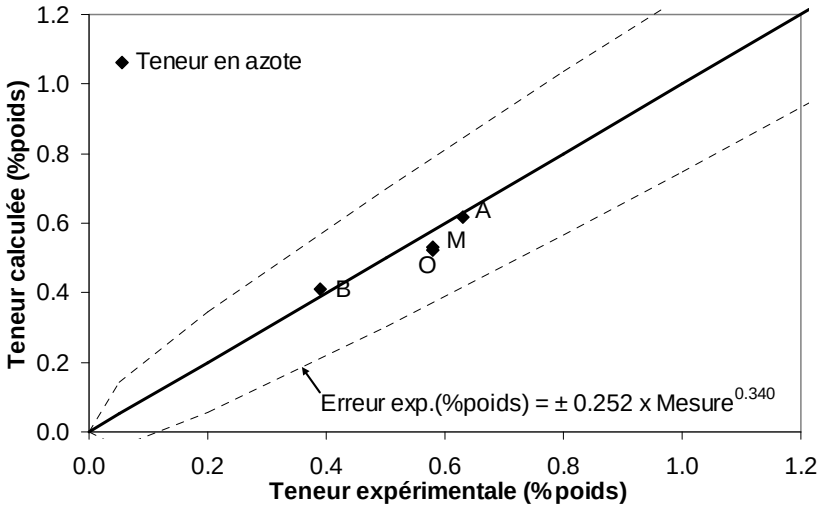


Figure VI-7. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en azote après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural. [‡‡]

[‡‡] Le dosage des hétéroatomes se fait par différentes techniques analytiques selon leur teneur dans l'échantillon. Comme l'erreur de mesure est différente entre les techniques analytiques, il a été décidé de faire une corrélation pour tracer l'erreur expérimentale dans le diagramme de parité.

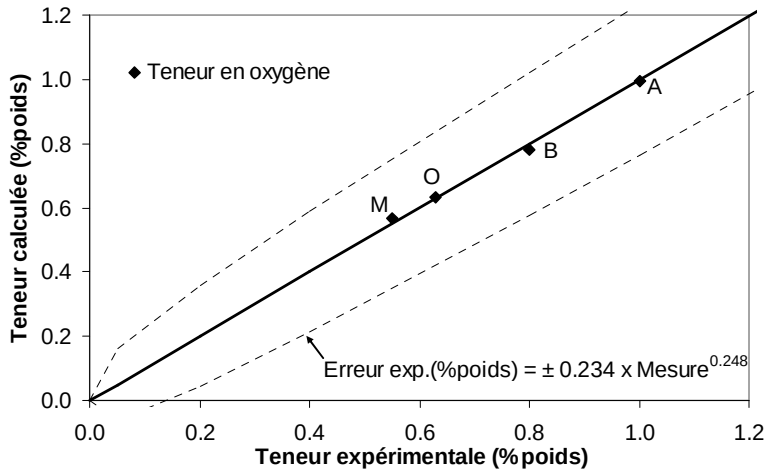


Figure VI-8. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en oxygène après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural. ‡‡

VI.2.3.6.2 Le diagramme de parité de la masse molaire moyenne

La Figure VI-9 donne le diagramme de parité pour la masse molaire moyenne. On peut, tout d'abord, remarquer que le diagramme de parité ne contient pas de lignes en pointillés. Cette absence des lignes est expliquée par le fait que la valeur « expérimentale » de la masse molaire moyenne est obtenue par une corrélation empirique. Pour cette corrélation, la précision a été estimée à 3.5% pour des masses molaires moyennes inférieures à 300 g/mol et à 4.7% pour des masses molaires moyennes entre 300 et 700 g/mol. Au-delà de 700 g/mol, la précision de cette corrélation n'a pas été déterminée **[API 2B2.1, Characterization and properties of petroleum fractions, 2005]**.

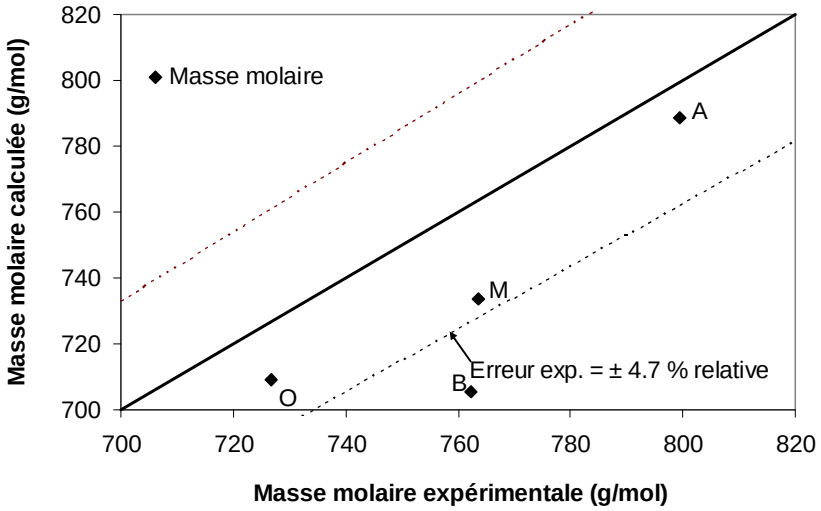


Figure VI-9. Diagramme de parité de la masse molaire moyenne après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

Le diagramme de parité montre que les masses molaires moyennes calculées pour les mélanges reconstruits sont proches des masses molaires moyennes expérimentales. Par contre, on note une tendance systématique du modèle à sous-estimer la masse molaire moyenne. Le résidu Buzurgan a un écart par rapport à l'expérience de -58 g/mol, tandis que l'écart des résidus Maya, Oural et Athabasca est de -30g/mol, -17 g/mol et -11 g/mol, respectivement. Si ces trois derniers écarts tombent dans la précision de la corrélation API, ce n'est pas le cas pour les RSV Buzurgan. La déviation systématique observée pour la masse molaire moyenne calculée peut éventuellement être due au fait que la valeur expérimentale a été obtenue à partir d'une corrélation empirique. Pour examiner cette possibilité, la masse molaire moyenne a également été calculée en utilisant la corrélation développée par Goossens **[Goossens, 1996, Characterization and properties of petroleum fractions, 2005]**. Les valeurs expérimentales obtenues par cette méthode ne sont que légèrement inférieures à celles obtenues en utilisant la méthode API **[API 2B2.1]**, confirmant ainsi la validité de la valeur expérimentale.

VI.2.3.6.3 Le diagramme de parité des signatures de RMN ^{13}C

Pour la reconstruction moléculaire, les seules signatures RMN ^{13}C utilisées sont le carbone saturé total et le carbone aromatique. Le diagramme de parité de la Figure VI-10 fait la comparaison entre la teneur expérimentale et la teneur calculée pour les deux types d'atomes de carbone.

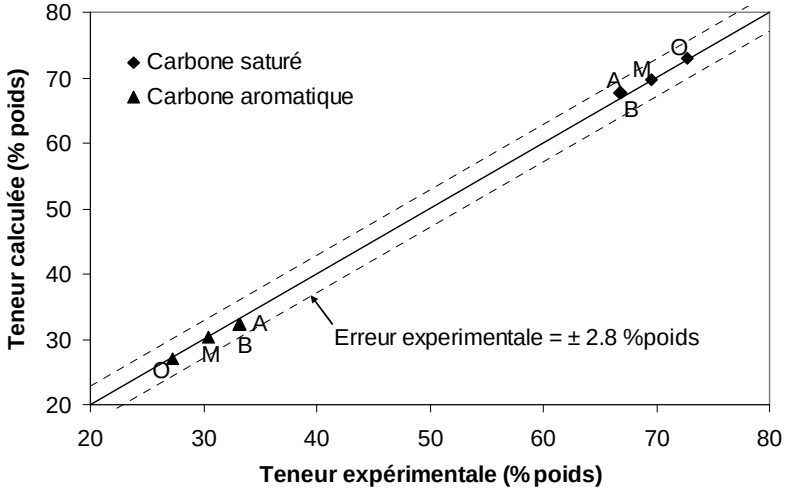


Figure VI-10. Diagramme de parité de la teneur en carbone saturé et en carbone aromatique après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

D'après les valeurs expérimentales, il est clair que les résidus Athabasca et Buzurgan (C_{Aro} = 33 %poids) ont un caractère plus aromatique que les deux autres résidus (C_{Aro} = 30 et 27 %poids). Pour les quatre résidus, les teneurs en carbone aromatique et en carbones saturés des mélanges de molécules sont en bon accord avec les données expérimentales.

Les écarts entre les données expérimentales et les données calculées sont bien inférieurs aux erreurs analytiques.

VI.2.3.6.4 Le diagramme de parité de l'analyse SARA

La Figure VI-11 donne le diagramme de parité des fractions massiques de chaque famille SARA.

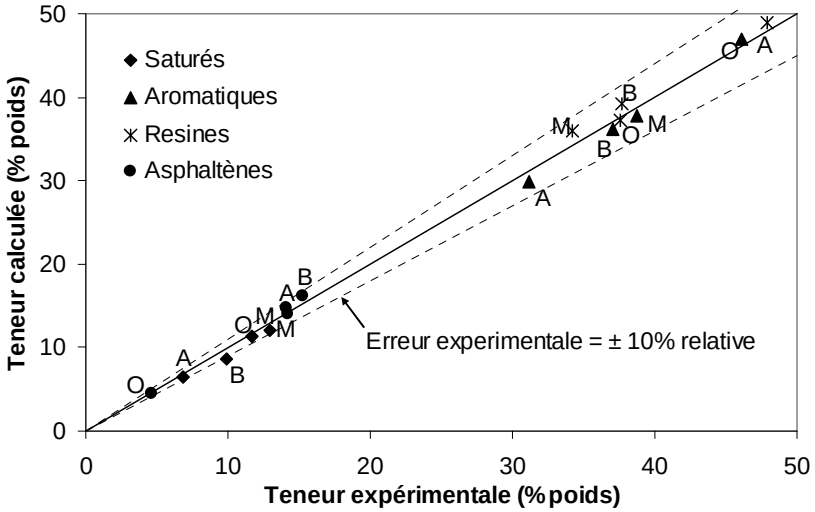


Figure VI-11. Diagramme de parité pour la estimation de l'analyse SARA après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

En regardant tout d'abord les valeurs expérimentales, on peut remarquer que la distribution de chaque famille SARA varie considérablement entre les différents résidus. Le résidu Oural possède une haute teneur en composés aromatiques, mais aussi la plus faible concentration en asphaltènes. Le cas opposé correspond au résidu Athabasca qui possède la plus haute concentration de composés polaires (asphaltènes + résines), mais la plus faible teneur en molécules apolaires (saturés). Les résidus Maya et Buzurgan ont une distribution SARA intermédiaire entre les deux cas précédents. Le résidu Maya contient la plus forte concentration en composés saturés, mais sa teneur en asphaltènes est proche de celle du résidu Athabasca. Le résidu Buzurgan, pour sa part, contient la plus haute teneur en asphaltènes, mais avec une teneur en résines qui est similaire à celle du résidu Oural.

Malgré cette diversité de distributions de familles SARA, cette analyse est bien représentée pour les quatre résidus. Comme pour le cas des signatures RMN ^{13}C, les écarts entre les données expérimentales et les données calculées sont inférieurs aux erreurs analytiques.

VI.2.3.6.5 Le diagramme de parité de la distillation simulée

Le diagramme de parité de la distillation simulée, présenté dans la Figure VI-12, permet de montrer clairement qu'il existe un écart croissant entre les données expérimentales et les données calculées à partir d'environ 500°C. Comme il a été mentionné dans la section VI.2.3.5, les déviations peuvent être causées par les hypothèses faites lors de l'estimation de la courbe de distillation du mélange et par l'incertitude de la méthode d'estimation du point d'ébullition des molécules.

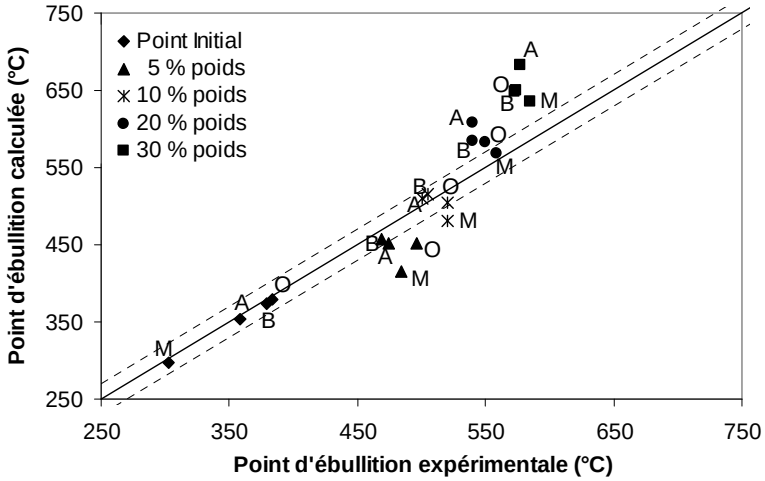


Figure VI-12. Diagramme de parité pour l'estimation de la courbe de distillation partielle après l'étape de reconstruction stochastique pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

En intégrant l'ensemble des diagrammes de parités, il est possible de dire que, globalement, les propriétés du mélange montrent un bon accord avec les données expérimentales pour les quatre RSV.

VI.2.3.7 Conclusion sur l'étape de reconstruction stochastique

Dans le présent travail, l'étape de reconstruction stochastique de la méthode RS/RME a été améliorée. Certaines hypothèses de la méthode ont été modifiées, en particulier concernant la structure des molécules aromatiques et résines et l'ajout des hétéroatomes dans les chaînes alkyles. Ces modifications ont permis de réduire le nombre de distributions et par conséquent le nombre de paramètres à estimer. Grâce a cette diminution des distributions, le diagramme de construction des molécules a été modifié. En ce qui concerne le calcul des propriétés des corps purs, la méthode de contribution de groupe pour estimer le point d'ébullition a été étendue aux molécules azotées et oxygénés (cf. l'annexe B). Une nouvelle méthode de prédiction de l'analyse SARA a également été développée (cf. annexe B). Dans cette méthode, les molécules sont classées dans les familles SARA selon leur poids moléculaire et leur teneur en hydrogène. Enfin, dans

l'algorithme génétique, quelques paramètres ont été introduits dans l'optimiseur afin d'améliorer sa performance et sa flexibilité.

Après la mise en place des modifications, deux études de reproductibilité ont été réalisées en utilisant le RSV Oural. La première étude, concernant l'échantillonnage de distributions, a montré que cette opération est reproductible dans le cas où le mélange possède au moins 5000 molécules. La deuxième étude a montré que l'estimation des paramètres n'est pas très reproductible, même si les propriétés des mélanges sont globalement très proches des données expérimentales. Ce problème est principalement causé par le manque de données analytiques, ce qui conduit à un sur-paramétrage du modèle, mais il peut provenir également d'un mauvais choix des fonctions de distributions et des incertitudes des analyses expérimentales.

La reconstruction stochastique des quatre coupes RSV (Maya, Oural, Buzurgan et Athabasca) a ensuite été présentée et discutée. Ces résidus ont été reconstruits à partir de l'analyse élémentaire, de la masse molaire moyenne, de l'analyse SARA et de la RMN ^{13}C. Les résultats obtenus montrent que les propriétés du mélange équimolaire sont proches des données analytiques pour les quatre résidus. Néanmoins, certaines propriétés, notamment la distillation simulée et la masse molaire ont des écarts significatifs par rapport aux données analytiques. L'application de l'étape de RME est donc nécessaire afin de réduire les écarts entre les propriétés des mélanges et les données expérimentales.

Finalement, plusieurs propositions peuvent être faite dans l'optique d'améliorer le modèle de reconstruction stochastique de coupes RSV :

1 - Introduction d'analyses expérimentales qui peuvent apporter plus d'information moléculaire, comme les signatures de RMN ^{13}C détaillées.
2 - Évaluation de nouveaux schémas de construction de molécules par réorganisation des distributions d'attributs moléculaires dans l'optique de réduire le nombre de paramètres du modèle.
3 - Réalisation des études de sensibilité sur les paramètres du modèle afin de retrouver celles qui sont sensibles aux données expérimentales. Cela permettra d'aider à la formulation des nouveaux schémas de construction de molécules.
4 - Amélioration de la méthode d'estimation des points d'ébullition des molécules, notamment celles qui ont un haut point d'ébullition.
5 - Amélioration de la méthode d'estimation de la courbe de distillation, en particulier en ce qui concerne le changement de pente au début de la courbe de distillation. Une possible solution est l'intégration d'un facteur d'efficacité de séparation, comme Hudebine et coll. ont effectué dans la reconstruction statistique **[Hudebine et al., 2011]**.

VI.2.4 Étape de reconstruction par maximisation d'entropie

Lorsque le mélange équimolaire de molécules est crée par reconstruction stochastique, la méthode de reconstruction par maximisation d'entropie (RME) est utilisée pour améliorer les propriétés du mélange. Pour rappel, les étapes de la méthode de RME sont :

- Lecture des données analytiques. Pour les coupes RSV, les données analytiques utilisées sont l'analyse élémentaire, l'analyse SARA, la courbe de distillation partielle, la masse molaire moyenne et la teneur en carbone aromatique et en carbone saturé.
- Lecture de la structure des molécules générées par reconstruction stochastique.
- Exécution des filtres analytiques pour éliminer les molécules qui ne peuvent pas être présentes dans le mélange final. Comme le filtrage a également été fait dans l'étape de reconstruction stochastique, cette opération ne filtre pas de molécules dans la méthode de couplage RS/RME. C'est pourquoi, la courbe de distillation est la seule analyse utilisée comme filtre analytique.
- Création de la matrice de contraintes associée aux données analytiques. Dans le cas de la reconstruction des coupes RSV, la matrice est constituée par 19 contraintes (1 pour la somme des fractions, 5 pour l'analyse élémentaire, 2 pour la RMN ^{13}C, 4 pour l'analyse SARA, 6 pour la distillation simulée et 1 pour la masse molaire).
- Détermination des fractions molaires par maximisation du critère d'entropie.

La seule modification effectuée sur cette étape consiste en l'intégration des nouvelles méthodes de calcul de propriétés (cf. annexe B).

VI.2.4.1 Résultats obtenus après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie

Comme l'ajustement des propriétés se fait par modification des fractions molaires, commençons par regarder les distributions des fractions. La Figure VI-13 permet de comparer la distribution des fractions molaires pour les quatre RSV.

Le trait noir sur les quatre graphiques correspond à la distribution uniforme avant l'étape de RME (x_i = 1/5000 = $2x10^{-4}$). D'après la Figure VI-13, on peut remarquer que la dispersion des fractions molaires (losanges) varie entre les différents résidus. La plus faible dispersion est observée sur le mélange du RSV Oural, où les fractions molaires varient entre $1.3x10^{-5}$ et $3.9x10^{-3}$. La variation la plus marquée se trouve dans le cas du RSV Maya avec des fractions pouvant aller de $4.4x10^{-9}$ à $1.5x10^{-2}$. Les deux autres RSV présentent des dispersions entre les deux cas précédents. Pour le RSV Athabasca, les fractions molaires varient entre $5.5x10^{-6}$ et $4.1x10^{-3}$ tandis que les molécules du RSV Buzurgan ont une fraction entre $2.2x10^{-6}$ et $6.0x10^{-3}$.

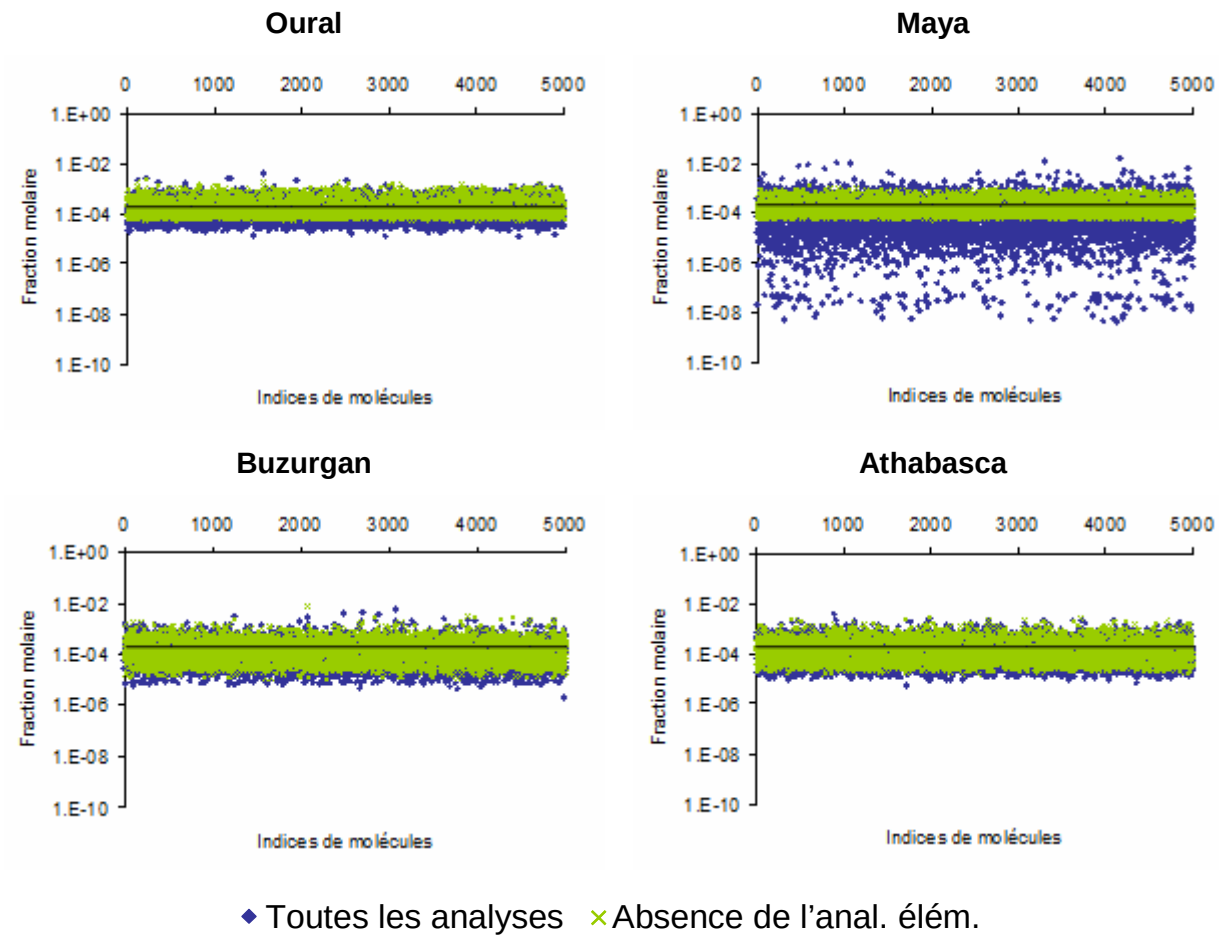


Figure VI-13. Distributions des fractions molaires après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les résidus sous vide Oural, Maya, Buzurgan et Athabasca.

La dispersion des fractions molaires peut être causée soit parce que les caractéristiques du mélange initial sont très éloignées des données expérimentales, soit parce que le nombre de contraintes imposé est trop important, soit parce que les analyses expérimentales sont incohérentes entre elles **[Hudebine, 2003]**. Dans le cas présent, la variété de la dispersion des fractions molaires entre RSV est causée par les écarts entre les caractéristiques du mélange initial et les données expérimentales. Comme illustré lors de la reconstruction stochastique, la masse molaire et la courbe de distillation sont les propriétés qui présentent les écarts les plus importants. Néanmoins, c'est l'analyse élémentaire qui provoque la différence de dispersion entre les quatre RSV. Pour montrer cela, la maximisation d'entropie a été réalisée sans tenir en compte des contraintes associées à l'analyse élémentaire. Les résultats obtenus, qui sont présentés sous forme de croix dans la Figure VI-13, montrent que la dispersion des fractions devient similaire pour tous les résidus lorsque l'analyse élémentaire n'est pas prise en compte dans la maximisation d'entropie.

Ces observations sont intéressantes mais pas très utiles au niveau de la performance de l'étape de RME. Il est beaucoup plus important de regarder les changements des propriétés du mélange par rapport à celles-ci avant l'étape de RME. Comme cela a été fait pour les résultats de l'étape de reconstruction stochastique, les propriétés du mélange issu de la RME sont présentées sous forme de diagramme de parité. Les données brutes ont été mises sous forme des tableaux dans l'annexe D.

VI.2.4.1.1 Les diagrammes de parité de l'analyse élémentaire

Les diagrammes de parités de chaque élément présent dans l'analyse élémentaire sont illustrés dans les figures VI-14 – VI-18.

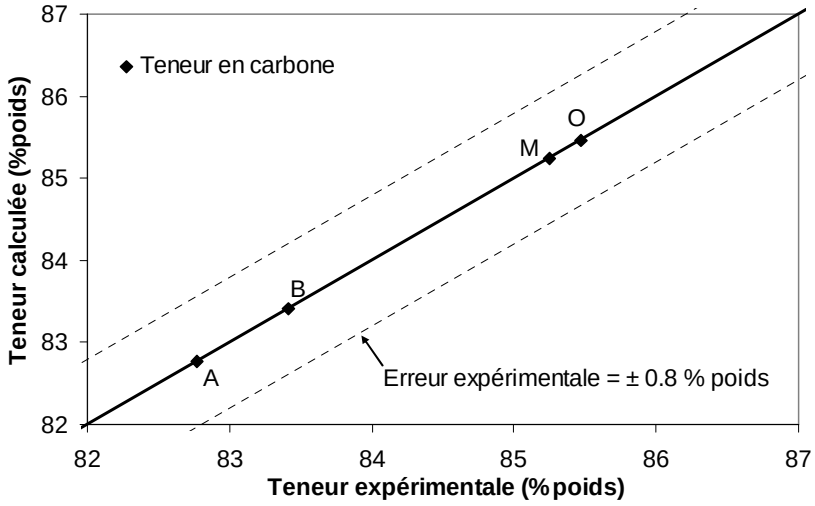


Figure VI-14. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en carbone après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

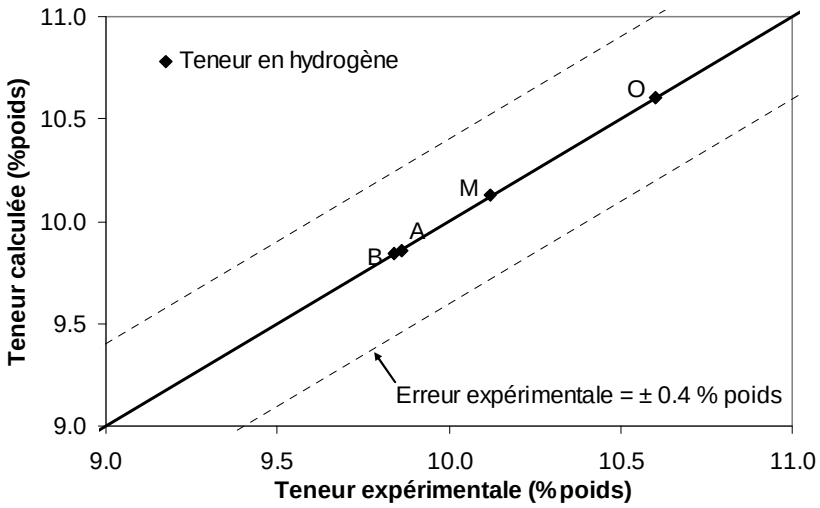


Figure VI-15. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en hydrogène après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

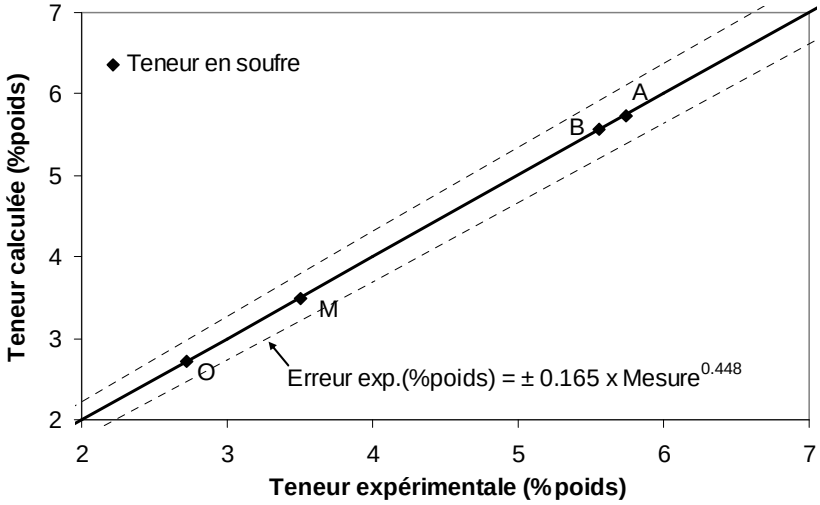


Figure VI-16. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en soufre après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural. ‡‡ (cf. note sur la page - 264 -)

Pour les quatre coupes RSV, on peut remarquer que la teneur de chaque élément est parfaitement ajustée à la valeur expérimentale. Cela montre une amélioration par rapport à la composition élémentaire des mélanges obtenus par reconstruction stochastique. Néanmoins, cette amélioration n'est pas essentielle car la plupart des écarts entre les données calculées et expérimentales étaient déjà inferieurs à l'erreur analytique.

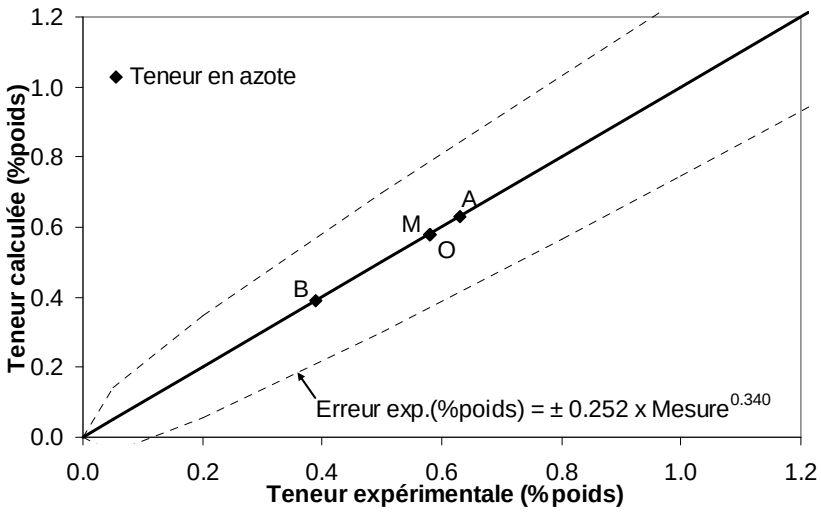


Figure VI-17. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en azote après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural. ‡‡ (cf. note sur la page - 264 -)

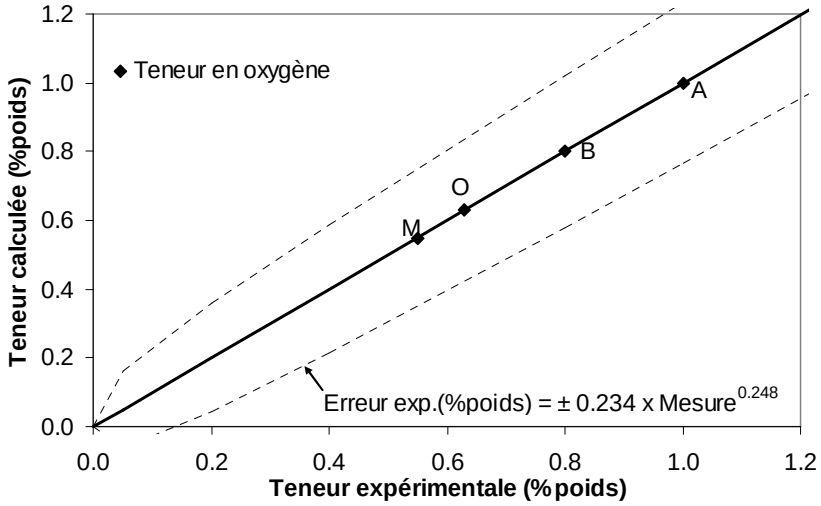


Figure VI-18. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en oxygène après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural. ‡‡ (cf. note sur la page - 264 -)

VI.2.4.1.2 Le diagramme de parité de la masse molaire moyenne

Le diagramme de parité de la masse molaire moyenne (cf. Figure VI-19) montre un très bon accord entre les données calculées et les données expérimentales. Cela représente une amélioration significative de la masse molaire moyenne du mélange par rapport à celle du mélange obtenu par reconstruction stochastique.

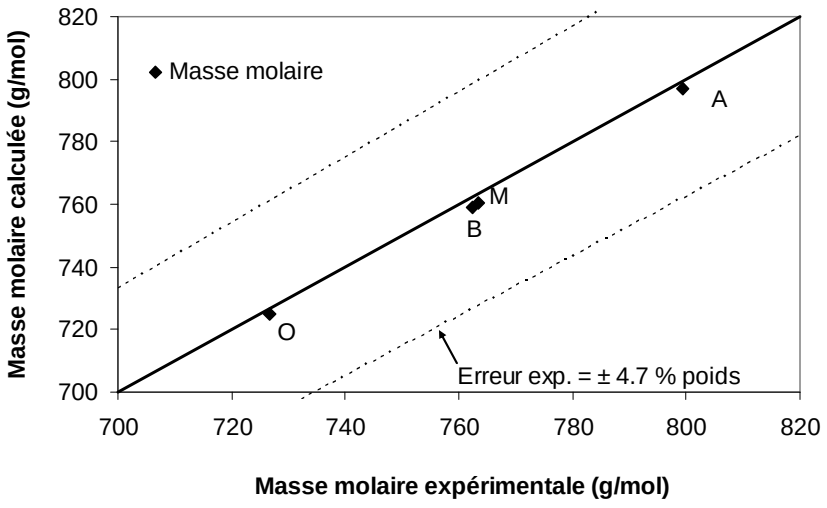


Figure VI-19. Diagramme de parité pour l'estimation de la masse molaire moyenne après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

VI.2.4.1.3 Le diagramme de parité des signatures de RMN ^{13}C

La Figure VI-20 donne le diagramme de parité de la teneur en carbone aromatique et en carbone saturé après l'étape de RME. Pour les quatre RSV, l'ajustement entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est parfait. Même s'il existe une amélioration par rapport aux résultats de l'étape de reconstruction stochastique, celle-ci n'est pas vraiment significative car les écarts étaient déjà inferieurs à l'erreur analytique.

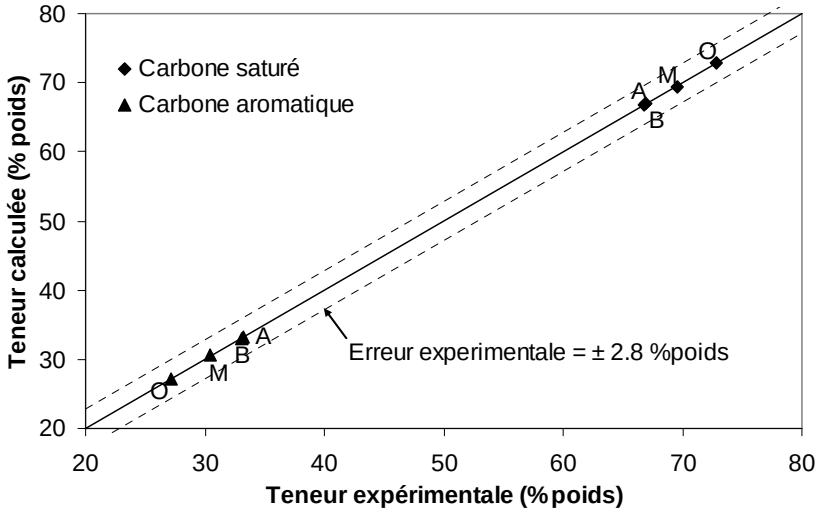


Figure VI-20. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en carbone saturé et en carbone aromatique après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

VI.2.4.1.4 Le diagramme de parité de l'analyse SARA

Dans les fractions des familles SARA, il est également observé un ajustement parfait entre les données calculées et les données expérimentales ce qui représente une amélioration par rapport aux résultats issus de l'étape de reconstruction stochastique. Comme pour l'analyse élémentaire et les signatures de RMN ^{13}C, cette amélioration n'est pas significative puisque les écarts étaient inférieurs à l'erreur expérimentale.

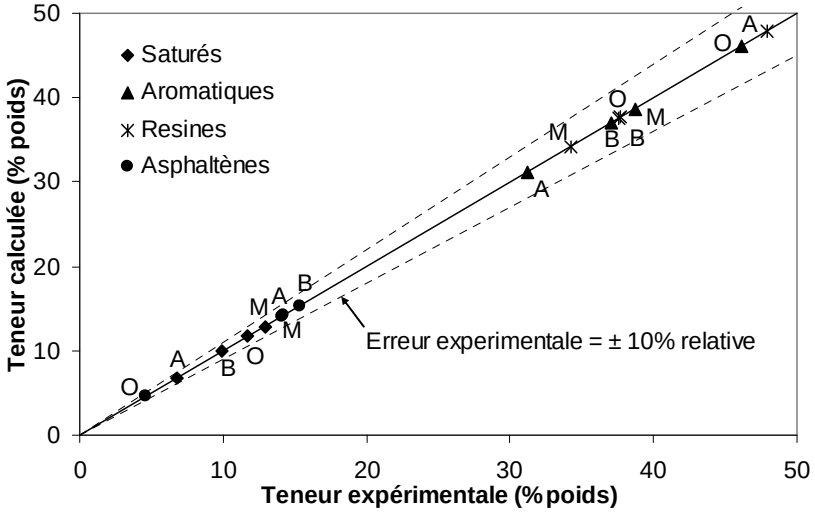


Figure VI-21. Diagramme de parité pour l'estimation de l'analyse SARA après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

VI.2.4.1.5 Le diagramme de parité de la distillation simulée

La Figure VI-22 donne le diagramme de parité de la distillation simulée après l'étape de RME. Malgré les écarts avec les résultats expérimentaux observés lors de l'étape de reconstruction stochastique, la plupart des points de la courbe de distillation sont parfaitement ajustés aux données expérimentales après l'étape de RME. Le point d'ébullition initial est le seul qui n'a pas été amélioré. En effet, ce point correspond toujours à la molécule la plus légère du mélange de molécules. Dans la méthode RME, l'élimination de molécules se fait seulement à l'aide des filtres analytiques. Comme les filtres analytiques sont les mêmes dans les deux étapes de reconstruction moléculaire, aucune molécule ne peut être éliminée lors de l'étape de RME.

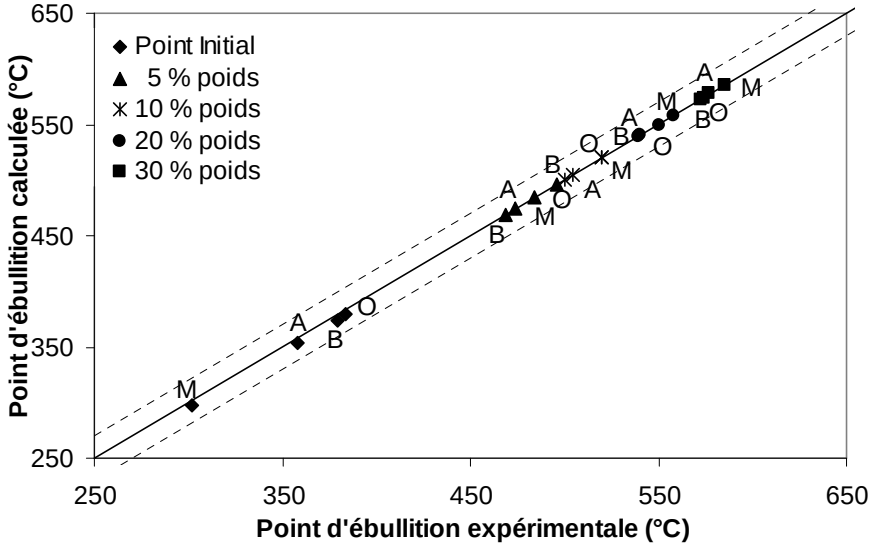


Figure VI-22. Diagramme de parité pour l'estimation de la courbe distillation partielle après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

VI.2.4.2 Validation des résultats obtenus par la méthode de couplage direct RS/RME

La validation des résultats devrait en principe être faite en comparant les molécules du mélange reconstitué aux molécules réelles. Cependant, aucune technique d'analyse n'est encore assez puissante pour identifier et quantifier toutes les espèces chimiques contenues dans les coupes RSV. Par conséquent, les résultats ont été validés indirectement par la prédiction de propriétés qui n'ont pas été utilisées lors de la reconstruction et leur comparaison aux valeurs expérimentales. La validation des résultats a été donc faite par prédiction des signatures détaillées de la RMN ^{13}C, dans laquelle les teneurs des différents types de carbones aromatiques et saturés sont explicitées, et la prédiction des analyses élémentaires qui ont été réalisées sur chaque famille SARA.

Ainsi, après avoir généré les mélanges de molécules, ces propriétés sont estimées à l'aide des méthodes de calcul décrites dans l'annexe B. Ici encore, les diagrammes de parités sont utilisés pour montrer les résultats obtenus. Les propriétés prédites sont fournies sous forme de données brutes dans les tableaux de l'annexe D.

VI.2.4.2.1 Les diagrammes de parité des signatures détaillées de RMN ^{13}C

Les signatures de RMN ^{13}C ont été séparées en deux groupes : les carbones aromatiques et les carbones saturés. Le diagramme de parité des signatures des carbones aromatiques est montré dans la Figure VI-23, tandis que les signatures des carbones saturés sont présentées dans le diagramme de parité de la Figure VI-24.

Dans les deux diagrammes, la prédiction du RSV Maya n'est pas représentée car les données expérimentales ne sont pas disponibles. Globalement, les signatures détaillées de RMN ^{13}C sont bien prédites pour les trois résidus. Le RSV Athabasca présente des déviations légèrement supérieures à l'erreur expérimentale (± 2.8%) pour le carbone aromatique substitué et les différents types de carbone saturé. Néanmoins, il convient de rappeler que les mélanges des molécules ont été générés sans que cette information soit connue. De ce fait, on peut considérer que les signatures prédites sont proches des données expérimentales.

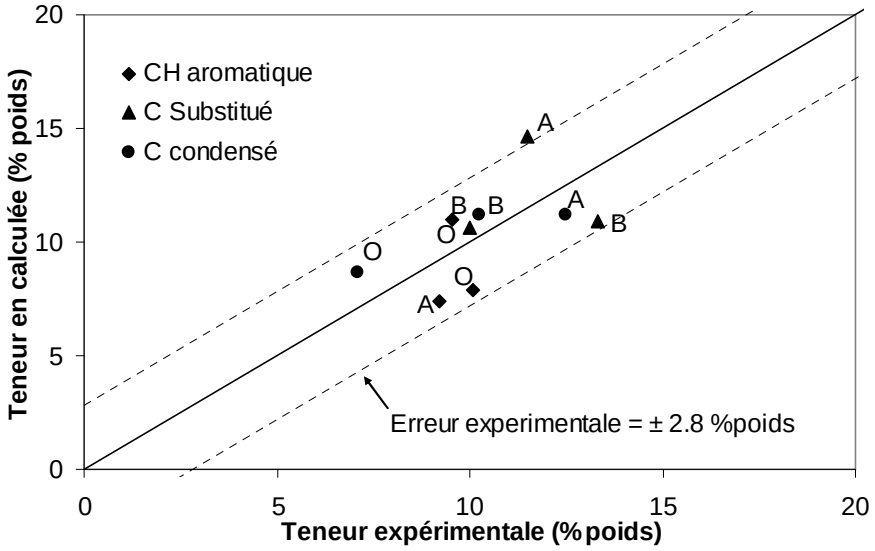


Figure VI-23. Diagramme de parité pour l'estimation des signatures RMN ^{13}C des carbones aromatiques après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

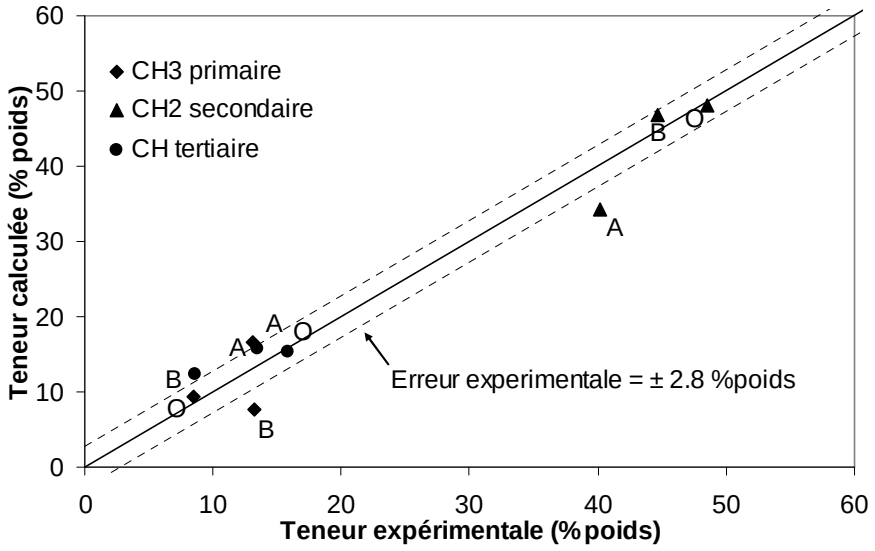


Figure VI-24. Diagramme de parité pour l'estimation des signatures RMN ^{13}C des carbones saturés après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

Il est également important de considérer la variation de la signature de RMN ^{13}C entre les différents RSV. Cela montre que les résidus ne sont pas constitués du même type de molécules, même si les teneurs en carbone total sont comparables (cf. Figure VI-10). Ainsi, selon les résultats obtenus dans la RMN ^{13}C, l'algorithme semble être capable de prédire la signature RMN ^{13}C des différents RSV contenant différents types de molécules.

VI.2.4.2.2 Les diagrammes de parité de l'analyse élémentaire pour les familles SARA

L'étude de la prédiction de l'analyse élémentaire des familles SARA est effectuée à l'aide de cinq diagrammes de parité correspondant, respectivement, à l'analyse du carbone (cf. Figure VI-25), de l'hydrogène (cf. Figure VI-26), du soufre (cf. Figure VI-27), de l'azote (cf. Figure VI-28) et de l'oxygène (cf. Figure VI-29). Les prédictions de ces propriétés sont globalement beaucoup moins performantes que celles des signatures de RMN ^{13}C.

Le diagramme de parité de l'analyse de carbone (cf. Figure VI-25) montre que les teneurs en carbone sont prédites avec un écart inférieur à l'erreur expérimentale.

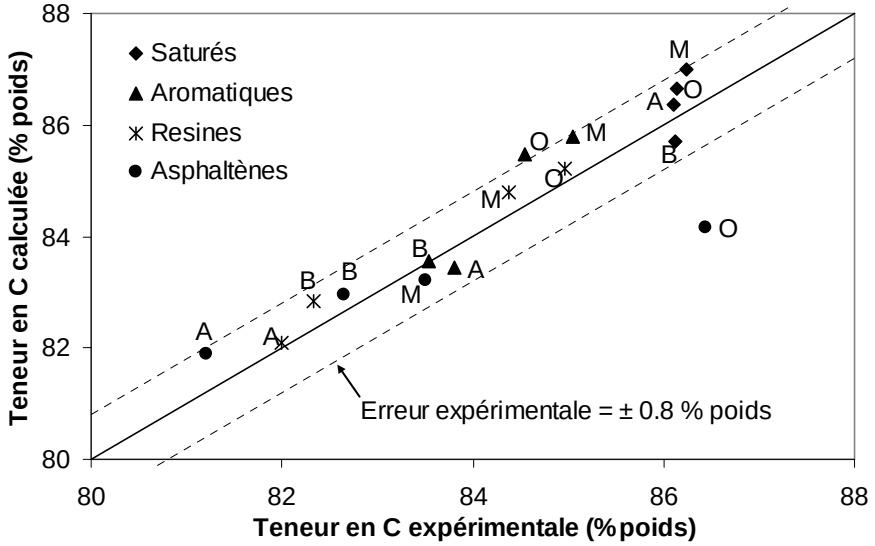


Figure VI-25. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en carbone des familles SARA après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

D'après la Figure VI-26, on observe une variation importante dans la teneur en hydrogène. Comme attendu, les asphaltènes présentent une faible teneur en hydrogène (6.8 à 7.7% poids), alors que les saturés ont une teneur en hydrogène très importante (14% poids). Dans les autres fractions, la teneur en hydrogène des aromatiques (10.7 à 11.4% poids) est plus importante que celle des résines (8.5 à 9.6% poids). La teneur en hydrogène est plutôt sous-estimée pour les familles des saturés et aromatiques et surestimée pour les asphaltènes et les résines, même si l'ordre de grandeur de la valeur est plutôt bien prédite.

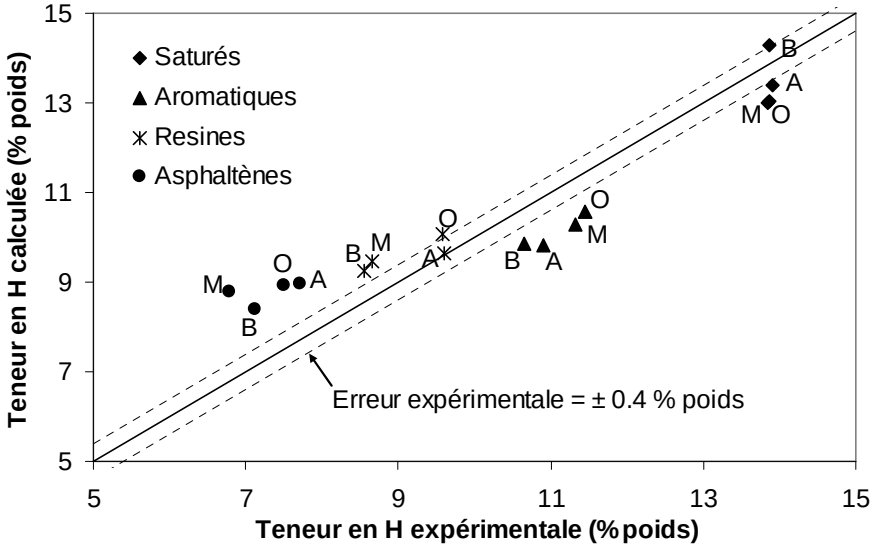


Figure VI-26. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en hydrogène des familles SARA après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural.

Dans le cas des saturés, ce biais peut être expliqué par le fait que la méthode a tendance à générer des mélanges contenant beaucoup de naphtènes et très peu de paraffines **[Verstraete et al., 2010]**. Pour les autres fractions, les écarts peuvent être causés par une définition imprécise de la région de chaque famille SARA dans l'approche de classement des molécules dans ces familles. Il convient de rappeler que ces teneurs prédites pour les différentes fractions sont calculées à partir de mélanges des molécules qui ont été générés sans que cette information soit connue.

Le diagramme de parité de la Figure VI-27 montre que le soufre est l'élément qui a la plus grande variabilité entre les différents RSV: 3.2 à 8.4% poids.

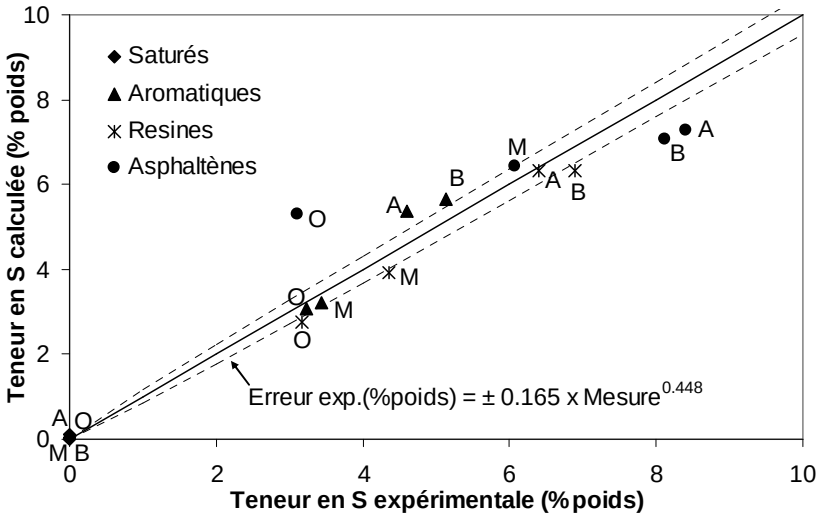


Figure VI-27. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en soufre des familles SARA après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural. ‡‡ (cf. note sur la page - 264 -)

On peut également noter que les asphaltènes se trouvent sur toute cette gamme de variation. Même si les écarts sont supérieurs à l'erreur analytique, la prédiction de la teneur en soufre est raisonnablement proche des valeurs expérimentales, à l'exception des asphaltènes. Néanmoins, il convient de souligner que la fraction des asphaltènes est très difficile à prédire. Tout d'abord, cette famille SARA ne représente qu'un petit nombre de molécules dans une coupe RSV ce qui rend la fonction objectif peu sensible aux variations des caractéristiques des asphaltènes. De plus, la prédiction des familles SARA est basée sur un diagramme de phases solvant/résidu (cf. l'annexe B), où la frontière des asphaltènes est toujours sujette à discussion **[Gray, 2003]**. D'autre part, les données expérimentales peuvent contenir des incohérences entre elles. Par exemple dans le cas du RSV Buzurgan, la prédiction de la teneur en azote a été sous-estimée pour toutes les fractions (cf. Figure VI-27), même si la teneur globale était bien prévue.

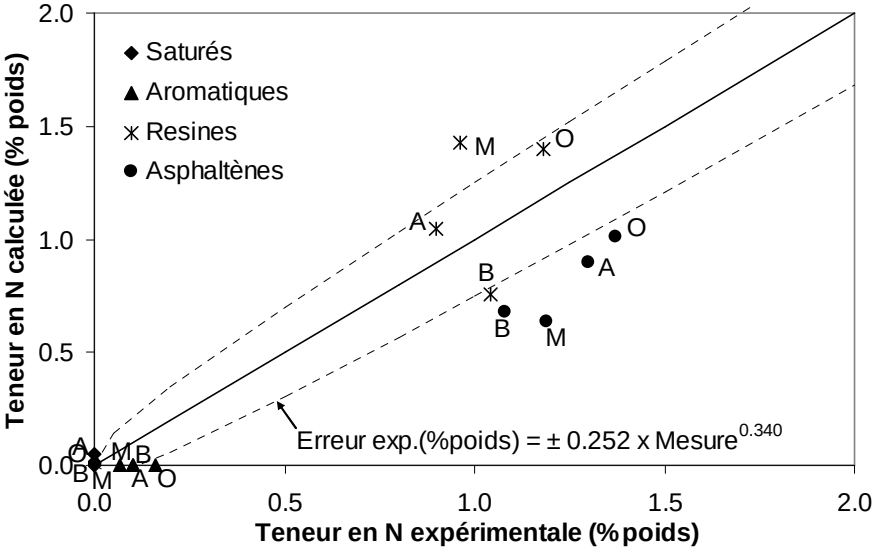


Figure VI-28. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en azote des familles SARA après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural. ‡‡ (cf. note sur la page - 264 -)

Le diagramme de parité de la Figure VI-28 montre que l'analyse d'azote est globalement bien prédite pour toutes les fractions, à l'exception des asphaltènes pour les raisons déjà mentionnées. Cet élément présente une petite variabilité: 0.9 et 1.4%. Finalement, il convient également de noter que les fractions aromatiques contiennent expérimentalement de faibles quantités d'azote ce qui permet de valider l'hypothèse faite dans la méthode de classement des molécules dans les familles SARA (cf. annexe B).

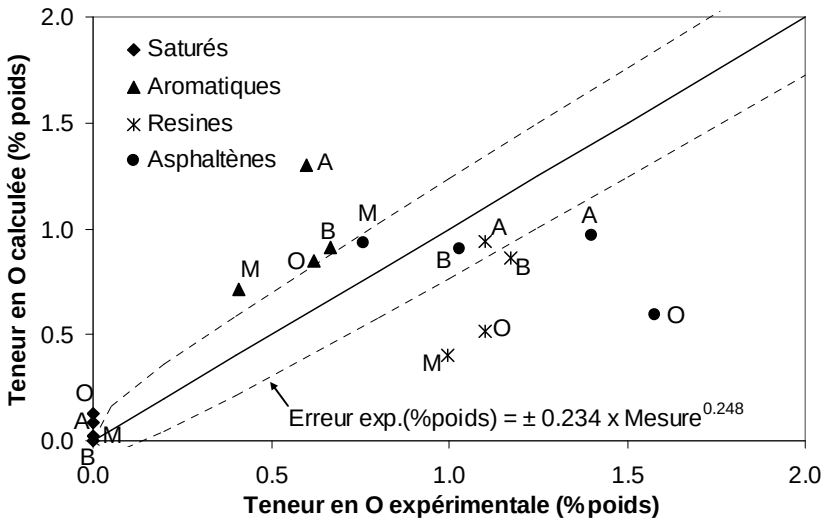


Figure VI-29. Diagramme de parité pour l'estimation de la teneur en oxygène des familles SARA après l'étape de reconstruction par maximisation d'entropie pour les quatre résidus sous vide : A – Athabasca ; B – Buzurgan ; M – Maya ; O – Oural. ‡‡ (cf. note sur la page - 264 -).

Malgré la faible quantité d'oxygène dans les RSV, les teneurs en oxygène entre les fractions et les différents RSV varient de manière importante : de 0.4% à 1.6% poids. La prédiction de la teneur en oxygène est relativement imprécise. Cela est expliqué par le fait que l'algorithme de reconstruction stochastique éprouve des difficultés pour ajuster les éléments qui sont présents en faible quantité.

VI.2.4.3 Conclusion sur la méthode de couplage direct RS/RME

Dans le présent travail, la méthode développée par Schnongs et coll. **[Schnongs, 2005 ; Verstraete et al., 2010]** a été améliorée, en particulier au niveau de l'étape de reconstruction stochastique.

Afin de valider la méthode de couplage direct RS/RME, quatre RSV issus de différents pétroles bruts ont été reconstruits. Ces résidus ont été reconstruits sur une base de 5000 molécules à partir de l'analyse élémentaire, de la masse molaire moyenne, de l'analyse SARA et de la RMN ^{13}C. Les mélanges obtenus présentent des propriétés très proches des données expérimentales. Ces résultats ont été validés par prédiction des signatures détaillées de la RMN ^{13}C et des analyses élémentaires de chaque fraction SARA, données qui n'avaient pas été utilisées durant la reconstruction des quatre résidus. Étant donné la complexité des coupes RSV et les incertitudes expérimentales des techniques analytiques, les résultats obtenus sont raisonnablement proches des valeurs expérimentales.

VI.2.5 Méthode de couplage indirect RS/RME : application de la méthode RME sur une base de référence RSV

Comme illustré ci-dessus, la méthode de couplage direct RS/RME appliquée aux résidus sous vide permet de générer un mélange synthétique de molécules ayant les mêmes propriétés que le résidu sous vide à représenter. Par contre, la première étape de reconstruction stochastique est très consommatrice en temps de calcul. Pour cette raison, une variante de la méthode de couplage a été mise au point pour les situations où un grand nombre de résidus sous vide doit être reconstruit.

Dans cette approche alternative, l'idée de la méthode de couplage indirect RS/RME consiste à construire une base de référence commune à tous les résidus, au lieu de générer un mélange équimolaire de molécules pour chaque résidu comme cela est fait dans la section précédente. Cette bibliothèque commune, caractéristique de l'ensemble des RSV, servira ensuite de base à la méthode de maximisation d'entropie qui modifiera ses fractions molaires afin d'obtenir une représentation moléculaire dont les propriétés sont adaptées à chaque résidu à reconstruire. Les mélanges de molécules obtenus contiendront donc tous les mêmes molécules, mais avec des fractions molaires différentes. La méthode de couplage indirect RS/RME est présentée dans la Figure VI-30 et se distingue donc de la méthode de couplage direct par l'utilisation d'une base commune. Afin de pouvoir être représentatif de résidus ayant des origines diverses, la base de référence doit contenir suffisamment de molécules avec des caractéristiques différentes.

C'est pourquoi, dans le cas des RSV, la base de référence de molécules a été créée en additionnant les ensembles de molécules obtenus lors de la reconstruction stochastique des quatre résidus sous vide présentés dans la section VI.2.3. De cette façon, cette base contient 20 000 molécules de structures différentes, car générées à partir de distributions paramétrées différentes. Cette base de référence pour les RSV forme un excellent point de départ pour la maximisation d'entropie. En effet, les molécules construites sont typiques des résidus sous vide, compte tenu des règles de construction utilisés par l'étape de reconstruction stochastique. De plus, les propriétés du mélange équimolaire correspondant sont proches des propriétés moyennes des quatre résidus sous vide. Par conséquent, cette base de référence peut maintenant être utilisée pour reconstruire des résidus sous vide à partir de leurs données analytiques disponibles, et ceci en utilisant uniquement l'étape de maximisation d'entropie.

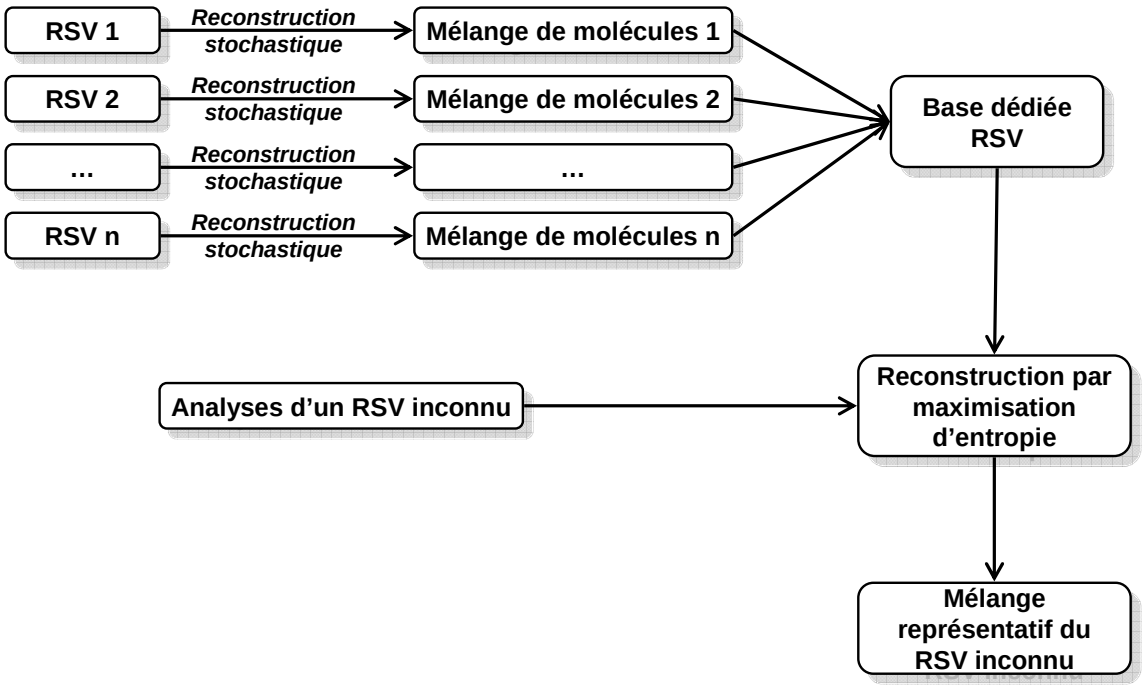


Figure VI-30. Méthode de couplage indirect RS/RME

La méthode de couplage indirect RS/RME a été validée de deux façons différentes. Tout d'abord, la base de référence a été utilisée pour générer un mélange de molécules pour chacun des quatre résidus sous vide utilisés ci-dessus (Athabasca, Buzurgan, Maya et Oural). Dans une deuxième validation, la base de référence a été utilisée pour générer des mélanges de molécules associés à quatre résidus sous vide différents: un RSV Ardjuna, un RSV Djeno, un RSV Duri, et un RSV Arab Medium.

Les propriétés des différents mélanges reconstruits seront tout d'abord comparées aux données analytiques utilisées dans l'étape de maximisation d'entropie. Les mélanges obtenus seront ensuite validés indirectement en prédisant des propriétés qui n'ont pas été utilisées au cours de la reconstruction, c'est à dire les propriétés qui n'ont pas été utilisées comme contraintes analytiques lors de la maximisation du critère entropique. Comme précédemment, cette validation indirecte a été faite par prédiction des signatures détaillées de la RMN ^{13}C, dans laquelle les teneurs des différents types d'atomes de carbone aromatique et saturé sont explicitées, et la prédiction des analyses élémentaires qui ont été réalisées sur chaque famille SARA.

Le Tableau VI-10 compare les propriétés des mélanges représentant les quatre résidus sous vide qui sont à l'origine de la base de référence (Athabasca, Buzurgan, Maya et Oural). L'ajustement par la maximisation d'entropie est quasiment parfait dans les quatre cas. En ce qui concerne la prédiction des propriétés qui n'ont pas été utilisées lors de la maximisation d'entropie, les différents types de carbone sont bien prédite, comme illustré pour le résidu sous vide Buzurgan dans la Figure VI-31 A).

La composition élémentaire des différentes fractions SARA est également bien prédite (cf. Figure VI-31 B)). Pour tous les résidus sous vide étudiés, les résultats montrent une bonne concordance entre les propriétés analytiques prédites et les valeurs expérimentales. Afin de ne pas surcharger le manuscrit avec les mêmes types de figures que celles présentées dans la section VI.2.4, le lecteur est renvoyé à l'annexe D.

Tableau VI-10. Comparaison des propriétés expérimentales et calculées après l'étape maximisation d'entropie (REM) en partant de la base dédiée au résidus sous vide pour les RSV Oural, Maya, Buzurgan et Athabasca

		Oural		**Maya**		**Buzurgan**		**Athabasca**	
		Exp.	**Sim.**	**Exp.**	**Sim.**	**Exp.**	**Sim.**	**Exp.**	**Sim.**
Analyse élémentaire									
Carbone	(% poids)	85.5	85.5	85.3	85.2	83.4	83.4	82.8	82.8
Hydrogène	(% poids)	10.6	10.6	10.1	10.1	9.8	9.8	9.9	9.9
Soufre	(% poids)	2.7	2.7	3.5	3.5	5.6	5.6	5.7	5.7
Azote	(% poids)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.6	0.6
oxygène	(% poids)	0.6	0.6	0.6	0.5	0.8	0.8	1.0	1.0
RMN ^{13}C									
C saturé	(% atom.)	72.8	72.8	69.5	69.5	66.9	66.9	66.8	66.8
C aromatique	(% atom.)	27.2	27.2	30.5	30.5	33.1	33.1	33.2	33.2
SARA									
Saturés	(% poids)	11.7	11.7	12.9	12.9	9.9	9.9	6.8	6.8
Aromatiques	(% poids)	46.1	46.1	38.7	38.7	37.1	37.1	31.2	31.2
Résines	(% poids)	37.6	37.6	34.2	34.2	37.7	37.7	47.9	47.9
Asphaltènes	(% poids)	4.6	4.6	14.2	14.2	15.3	15.3	14.1	14.1
Distillation simulée									
Point initial	(°C)	384	359	302	277	379	354	358	334
5 % poids	(°C)	496	496	484	484	468	468	474	474
10 % poids	(°C)	520	520	520	520	501	501	505	505
20 % poids	(°C)	550	550	558	558	539	540	540	541
30 % poids	(°C)	574	574	585	585	573	573	577	577
Autres									
Masse molaire	g/mol	726.7	724.6	763.5	760.6	762.3	759.5	799.5	796.8

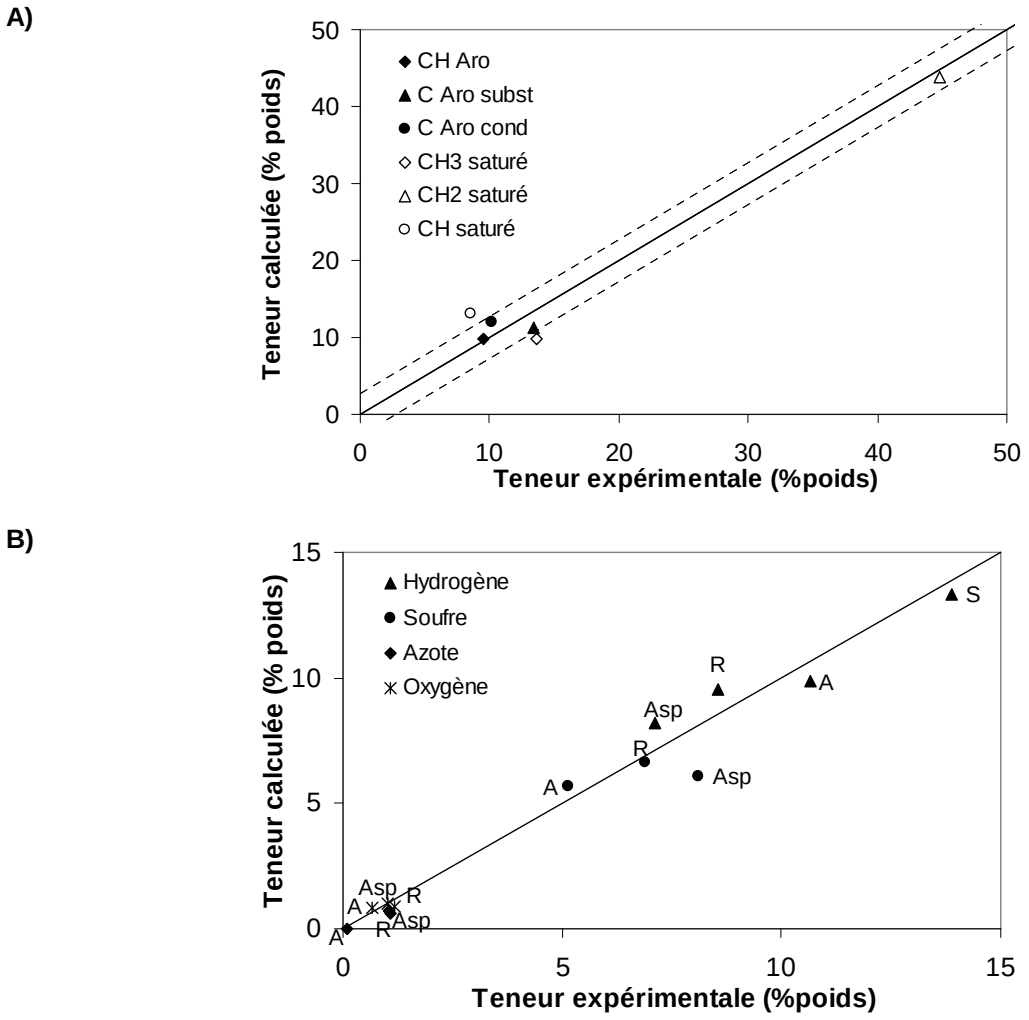


Figure VI-31. Prédiction des propriétés pour le RSV Buzurgan : A) signatures RMN ^{13}C; B) composition élémentaire des différentes fractions SARA

Dans une deuxième validation, la base de référence a été utilisée pour générer un mélange de molécules pour quatre résidus sous vide qui n'ont pas été utilisées pour générer cette base commune pour résidus sous vide: un RSV Ardjuna, un RSV Djeno, un RSV Duri, et un RSV Arab Medium. Les résultats sont présentés dans le Tableau VI-11 et montrent que l'étape REM a réussi à modifier les fractions molaires des 20 000 molécules et à adapter le mélange aux données analytiques fournies. Ceci est d'autant plus remarquable que les trois premiers résidus sous vide contiennent plus d'hydrogène, moins de soufre, plus de saturés, moins de carbones aromatiques et ont une masse molaire moyenne plus élevée que les quatre résidus sous vide qui ont été utilisées pour créer la base de référence pour les RSV. En ce qui concerne la prédiction des propriétés qui n'ont pas été incluses dans le critère entropique, nous disposions seulement de l'analyse élémentaire des fractions SARA. Comme illustré pour le RSV Djeno (cf. Figure VI-32), ces propriétés ont été prédites avec une bonne précision. Pour les résultats obtenus pour les autres RSV, le lecteur est renvoyé à l'annexe D.

Tableau VI-11. Comparaison des propriétés expérimentales et calculées après l'étape maximisation d'entropie (REM) en partant de la base dédiée au RSV pour les RSV Ardjuna, Djeno, Duri et Arab. Medium

		Ardjuna		**Djeno**		**Duri**		**Arab Medium**	
		Exp.	**Sim.**	**Exp.**	**Sim.**	**Exp.**	**Sim.**	**Exp.**	**Sim.**
Analyse élémentaire									
Carbone	(% poids)	87.5	87.5	87.1	87.1	87.0	87.0	84.4	84.4
Hydrogène	(% poids)	11.0	11.0	11.2	11.2	11.2	11.2	10.1	10.1
Soufre	(% poids)	0.3	0.3	0.4	0.4	0.6	0.6	4.7	4.7
Azote	(% poids)	0.3	0.3	0.7	0.7	0.6	0.6	0.3	0.3
Oxygène	(% poids)	0.9	0.9	0.6	0.6	0.7	0.7	0.4	0.4
RMN ^{13}C									
C saturé	(% atom.)	76.1	76.1	78.1	78.1	79.7	79.7	68.5	68.5
C aromatique	(% atom.)	23.9	23.9	21.9	21.9	20.3	20.3	31.5	31.5
SARA									
Saturés	(% poids)	18.6	18.6	17.7	17.7	23.6	23.6	8.3	8.3
Aromatiques	(% poids)	36.1	36.1	30.1	30.1	30.8	30.8	43.6	43.6
Résines	(% poids)	41.8	41.8	48.0	48.0	39.0	39.0	40.7	40.7
Asphaltènes	(% poids)	3.5	3.5	4.2	4.2	6.6	6.6	7.4	7.4
Distillation simulée									
Point initial	(°C)	450	425	407	382	463	438	420	395
5 % poids	(°C)	541	540	530	530	541	541	532	532
10 % poids	(°C)	557	557	553	553	562	562	552	553
20 % poids	(°C)	578	578	585	585	592	592	581	581
30 % poids	(°C)	599	599	611	611	613	613	603	604
Autres									
Masse molaire	g/mol	811.2	808.5	852.8	849.9	846.9	844.0	783.8	781.4

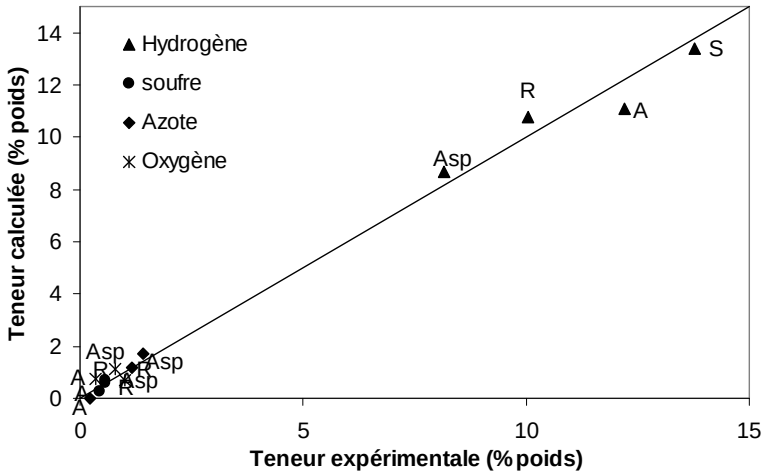


Figure VI-32. Prédiction de la composition élémentaire des fractions SARA pour le RSV Djeno.

VI.2.6 Conclusions sur la reconstruction moléculaire

La méthode de couplage RS/RME a été initialement développée pour la reconstruction de gazoles LCO **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]** a été adaptée aux coupes RSV. Les principales modifications introduites concernent l'introduction de structures multi-noyaux sur les molécules aromatiques et résines et la procédure d'ajout des hétéroatomes dans les chaînes alkyles. Ces modifications ont permis de réduire le nombre de distributions et par conséquent le nombre de paramètres à estimer. Suite à cette diminution des distributions, le diagramme de construction des molécules a été modifié. Les méthodes de calcul des propriétés ont été également améliorées. La méthode de calcul du point d'ébullition développée par Hudebine **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2011]** a été étendue aux molécules azotées et oxygénés (cf. annexe B) et une nouvelle méthode d'estimation de l'analyse SARA a été également mise au point (cf. annexe B).

La méthode de couplage RS/RME a été implémentée de deux façons différentes : la première approche (couplage direct) consiste à appliquer consécutivement les étapes de reconstruction stochastique (RS) et de reconstruction par maximisation d'entropie (RME) pour chaque RSV, tandis que dans la deuxième approche (couplage indirect), l'étape de RS est appliquée à certains RSV pour générer une large bibliothèque de molécules (base de référence) qui est ensuite utilisée pour reconstruire différentes coupes RSV par la méthode RME.

La première approche a été appliquée à quatre RSV de pétroles bruts d'origines différentes (Oural, Maya, Buzurgan et Athabasca). Pour toutes les RSV, les mélanges obtenus présentent des propriétés très proches des données expérimentales. En ce qui concerne la deuxième approche, huit RSV ont été reconstruits avec cette technique (Oural, Maya, Buzurgan, Athabasca, Ardjuna, Djeno, Duri et Arab. Medium). La bibliothèque de molécules a été obtenue par reconstruction stochastique des quatre premiers RSV. Comme pour la première approche, les résultats obtenus ont montré un très bon accord avec les données expérimentales.

Les deux variantes de la méthode de couplage RS/RME s'est donc montrée capable de reconstruire des coupes RSV de différents pétroles bruts avec une précision raisonnable pour être utilisée dans un modèle cinétique.

VI.3 Simulation stochastique des réactions d'hydroconversion

Cette section est consacrée à la simulation des réactions d'hydroconversion de RSV par l'approche stochastique. Il a été décidé de simuler le système réactionnel mis en œuvre par Danial-Fortrain au cours de sa thèse **[Danial-fortain, 2010 ; Danial-Fortain et al., 2010]**. L'hydroconversion de RSV a été effectuée dans un réacteur autoclave parfaitement agité de 300 ml qui opérait en batch sans circulation de gaz ni de liquide. Le domaine expérimental qui a été exploré correspond à des températures de 395 à 420°C, et à des temps de réactions qui varient entre 1h à 3h à une pression partielle d'hydrogène constante (150 bar) avec un catalyseur commercial sulfuré de type $NiMoS/Al_2O_3$. Il a utilisé différents RSV, tel que l'Athabasca, l'Oural et le Duri.

La caractérisation de l'effluent liquide a été obtenue à partir de l'analyse élémentaire, de la densité à 15°C et de distillation simulée. La distillation simulée a été utilisée pour fractionner l'effluent en quatre coupes différentes : essence (Point d'ébullition initial – 220°C) ; gazole (220°C à 380°C) ; distillat sous vide ou DSV (380°C – 520°C) et RSV (> 520°C). La distribution de ces quatre coupes est traditionnellement appelée structure de rendements. Les effluents gazeux ont été également mesurés et analysés afin de déterminer leur composition moléculaire. La masse de gaz a été intégrée à la structure des rendements. Le lecteur pourra se référer aux travaux de Danial-Fortain pour plus d'informations **[Danial-fortain, 2010 ; Danial-Fortain et al., 2010]**.

Dans cette thèse, il a été décidé de simuler l'hydroconversion du RSV Athabasca à 410°C à trois différents temps de réaction (1h, 2h et 3h). Ces expériences ont été effectuées en utilisant 50 g de charge liquide initiale et 0,5 g de catalyseur.

Afin de simuler les réactions l'hydroconversion de RSV, il est tout d'abord nécessaire de reprendre les différentes étapes de l'algorithme de simulation stochastique décrit dans la partie théorique (cf. chapitre IV) :

- Choisir les types de réactions.
- Choisir les paramètres de réactivité.
- Définir les paramètres de simulation.
- Discrétiser le mélange de molécules réactives.

Les réactions d'hydroconversion ont ensuite été simulées sur le mélange de molécules du RSV Athabasca qui a été présenté dans la section VI.2.4 (méthode de couplage direct RS/RME).

VI.3.1 Choix des types de réactions

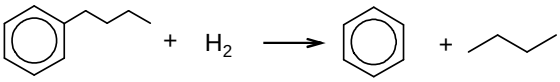
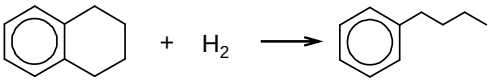
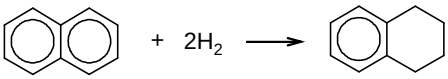
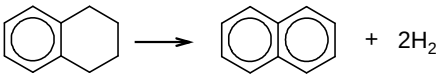
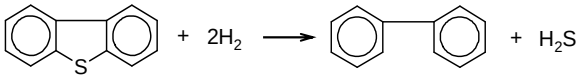
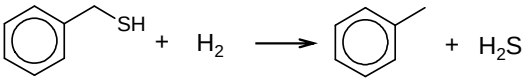
Comme il a été mentionné précédemment, l'hydroconversion de RSV s'effectue simultanément par des voies thermiques et des voies catalytiques. Les réactions impliquées dans ce procédé sont donc le craquage thermique, le transfert d'hydrogène et les réactions de condensation de structures polyaromatiques (formation de coke) pour les voies thermiques et l'hydrogénation des aromatiques (HDA), l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodésazotation (HDN) et l'hydrodémétallation (HDM) pour les voies catalytiques **[Liu et al., 2010 ; Verstraete et al., 2011]**.

Dans notre cas, l'hydroconversion de RSV sera simulée à partir des réactions de craquage, d'HDA et d'HDS. Les autres réactions ont été négligées soit parce que leur effet ne peut pas être reproduit sur les mélanges représentatifs des RSV (réaction d'HDM et de transfert d'hydrogène), soit parce que ce sont des réactions secondaires du procédé (réaction d'HDN et de formation de coke).

Le craquage des molécules est simulé à l'aide des réactions de désalkylation de cycles et d'ouverture de cycles. En ce qui concerne la désalkylation de cycles par voie thermique, celle-ci a habituellement lieu sur la deuxième et la troisième liaison carbone – carbone la plus proche du cycle ce qui conduit à la formation de groupes méthyles et éthyles **[Savage & Klein, 1987, 1988]**. Pour simplifier la gestion informatique de la structure des molécules, il a été supposé que cette réaction a lieu sur la liaison près du cycle. Pour cette même raison, il a été également supposé que l'ouverture de cycle se produit seulement sur les cyclohexanes désalkylés et sur une liaison carbone – carbone près d'un cycle voisin.

L'hydrogénation des aromatiques, pour sa part, est thermodynamiquement limitée dans les conditions opératoires d'hydroconversion. C'est pourquoi, la déshydrogénation des cyclohexanes est également prise en compte. Enfin, les réactions d'HDS sont simulées par deux classes de réactions : HDS de structures non-cycliques et HDS de structures hétérocycliques. Les réactions utilisées pour simuler l'hydroconversion de RSV, ainsi que leurs règles de réaction sont présentées dans le Tableau VI-12. Pour plus d'information sur les réactions considérées, le lecteur est invité à consulter la section IV.4.3.

Tableau VI-12. Types de réactions utilisées pour simuler l'hydroconversion de RSV.

Type de réactions	Réglés de réaction
Désalkylation de cycles 	Déconnexion d'une chaîne alkyle par craquage de la liaison carbone-carbone près du cycle. La longueur de la chaîne doit être supérieure à 2.
Ouverture de cycles 	Ouverture d'un cycle saturé par craquage d'une liaison carbone-carbone près d'un cycle voisin. Le cycle saturé doit être complètement désalkylé.
Hydrogénation d'un cycle aromatique 	Hydrogénation d'un cycle aromatique à un cycle saturé (cycle par cycle).
Déshydrogénation d'un cycle saturé 	Déshydrogénation d'un cycle saturé à un cycle aromatique (cycle par cycle).
Hydrodésulfuration de structures hétérocycliques 	Extraction de l'atome de soufre d'un cycle thiophénique sous forme de H_2S.
Hydrodésulfuration de structures linéaires 	Extraction de l'atome de soufre d'une chaîne aliphatique sous forme de H_2S.

VI.3.2 Choix des paramètres de réactivrté

Après avoir choisi les types de réactions, il convient de définir les paramètres de réactivités de chaque type de réaction. Dans le cas présent, nous considérons que les réactions sont de premier ordre par rapport aux molécules hydrocarbonées. Les réactivités (R_v) sont donc estimées à partir de l'équation suivante :

$$R_v = k_v \exp\left(-E_a / R\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \qquad \text{Équation VI-3}$$

où :

- k_v représente la constante cinétique de premier ordre de la réaction du type v, h^{-1}.
- E_a représente l'énergie d'activation de la réaction du type v, J mol^{-1}.
- R représente la constante des gaz parfait, 8.314 J $mol^{-1}K^{-1}$.
- T représente la température du système, K.
- T_{ref} représente la température de référence, K.

Les constantes cinétiques des différents types de réactions, à l'exception de l'hydrogénation et de la déshydrogénation, ont été déterminées par ajustement aux données expérimentales d'hydroconversion du RSV Athabasca, en particulier la conversion de la coupe RSV (cf. Figure VI-42), la structure de rendements (cf. Figure VI-43), ainsi que la performance en désulfuration (cf. Figure VI-45). Les valeurs des constantes cinétiques seront fournies dans la section VI.3.5.

Les valeurs pour les énergies d'activation ont été obtenues dans la littérature. Pour la désalkylation des cycles et l'ouverture des cycles, les valeurs de l'énergie d'activation ont été estimées par Danial-Fortrain **[Danial-fortain, 2010]**, tandis que pour les autres réactions, les valeurs ont été proposées par Lopez-Garcia **[López-García, 2000]**. Les températures de référence correspondent à la température à laquelle les constantes cinétiques ont été estimées. Les valeurs des énergies d'activation et de la température de référence pour les différents types de réaction sont données dans le Tableau VI-13.

Tableau VI-13. Familles de réactions avec leur constante cinétique, énergie d'activation et température de références utilisées pour simuler l'hydroconversion de RSV.

Familles de réactions	**E_a (kJ/mol)**	**T_{ref} (°C)**
Hydrogénation	50.9	320
Désalkylation de cycles	217.0	410
Ouverture de cycles	50.0	410
Hydrodésulfuration de structures linéaires	50.0	410
Hydrodésulfuration de structures hétérocycliques		
Hydrogénolyse du thiophène et ses dérivés	50.0	320
Hydrogénolyse du benzothiophène et ses dérivés	70.0	320
Hydrogénolyse du dibenzothiophène et ses dérivés	85.0	320
Hydrogénolyse du 4-alkyl-dibenzothiophènes et ses dérivés	113.3	320
Hydrogénolyse du 4,6-dialkyl-dibenzothiophènes et ses dérivés	120.4	320

Pour la réaction de désalkylation, un effet de longueur de chaîne a également été pris en compte dans le calcul de la réactivité à travers l'équation suivante :

$$k_{\text{Désalkyl}} = \frac{k_{\text{Max}}}{\left(1 + \exp\left(-2\frac{N_{\text{Atomes}} - \alpha}{\beta}\right)\right)} \qquad \text{Équation VI-4}$$

où :

- k_{Max} représente la vitesse maximale de la désalkylation de cycles, h^{-1}.
- N_{Atomes} représente le nombre d'atomes dans la chaîne alkyle.
- α, β représentent des paramètres ajustables.

L'Équation VI-4 permet de favoriser la désalkylation des chaînes longues par rapport aux chaînes courtes. La réactivité augmente de manière sigmoïdale avec la longueur de la chaîne alkyle de façon à éviter une rupture ou une discontinuité entre la vitesse de désalkylation de chaînes longues et celle des chaînes courtes. La forme de la sigmoïde est déterminée par ajustement des paramètres α et β aux données expérimentales. Cette correction n'est pas appliquée aux chaînes inter-noyaux, lesquelles ont toujours une réactivité égale à k_{Max}.

En ce qui concerne l'HDS de structures hétérocycliques, les constantes cinétiques sont déterminées de manière analogue à celle utilisée pour l'hydrotraitement des gazoles LCO (cf. section VI.3.2). L'HDS peut avoir lieu soit par une voie d'hydrogénolyse, soit par une voie d'hydrogénation **[Girgis & Gates, 1991 ; Whitehurst et al., 1998]**. Les données cinétiques présentées dans le Tableau VI-13 correspondent à l'HDS de structures hétérocycliques par hydrogénolyse. Afin de limiter le nombre de degrés de libertés, le ratio entre les constantes cinétiques des cinq familles de réactions d'HDS est considéré identique à celui obtenu pour l'hydrotraitement de gazoles LCO. Le nombre de paramètres associé à cette classe de réactions est donc égal à 1. Pour la voie d'hydrogénation, la saturation des cycles aromatiques condensés au noyau thiophène est supposée suivre une réaction d'hydrogénation classique. La saturation du thiophène suivie de l'élimination de l'atome de soufre est supposée se produire en une seule étape et la valeur de son paramètre cinétique est égale à celle pour l'hydrogénolyse du thiophène.

Enfin, les constantes cinétiques des réactions d'hydrogénation (k_{Hydro}) et de déshydrogénation ($k_{Deshydro}$) sont déterminées à partir des équations suivantes :

$$k_{Hydro} = k_{sr} K_{ads} p_{H_2}^{n_H} \qquad \text{Équation VI-5}$$

$$k_{Deshydro} = \frac{k_{Hydro}}{K_{eq}} = \frac{k_{sr} K_{ads}}{K_{eq}} \qquad \text{Équation VI-6}$$

où :

- k_{sr} représente la constante cinétique de surface, $mol^{-1} l^{-1} s^{-1} atm^{-n}$.
- K_{ads} représente la constante d'adsorption, $l\ mol^{-1}$.
- K_{eq} représente la constante d'équilibre, $mol\ mol^{-1}\ atm^{-n}$.
- p_{H2} représente la pression partielle d'hydrogène, atm.
- n_H représente le nombre de molécules H_2 qui participent à l'hydrogénation.

Ces équations sont identiques à celles utilisées dans le cas de l'hydrotraitement des gazoles LCO (cf. section VI.3.2). Les trois constantes k_{sr} K_{ads} et K_{eq} sont déterminées à l'aide des trois corrélations QS/RC (*Quantitative Structure/Reactivity Correlations*) décrites dans le

chapitre précédent (cf. équations V-3, V-4 et V-5). Les constantes sont donc calculées à partir des équations suivantes :

$$\ln(k_{sr}) = a - 7.06\, n_H^{1.18} - 0.13\left|\Delta H_R^0\right| - 2.80 N_{TR} \qquad \text{Équation VI-7}$$

$$\ln(K_{ads}) = 1.15 + 0.616\, N_{AR} + 0.330\, N_{SR} \qquad \text{Équation VI-8}$$

$$\ln(K_{eq}) = 2.952 - 13.215\, n_H + 0.625\left|\frac{\Delta H_R^0}{1000}\right| - 0.784\, N_{SR} - \frac{\Delta H_R^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}}\right) \qquad \text{Équation VI-9}$$

où :

- n_H représente le nombre de molécules H_2 qui participent à l'hydrogénation.
- ΔH^0_R représente l'enthalpie de réaction à 25°C, J/mol.
- N_{TR} représente le nombre de thiophènes autour du cycle à hydrogéner.
- N_{AR} représente le nombre de cycles aromatiques de la molécule à hydrogéner.
- N_{SR} représente le nombre de cycles saturés de la molécule à hydrogéner.
- a est un paramètre ajustable.
- R représente la constante des gaz parfait, 8.314 J $mol^{-1}K^{-1}$.
- T représente la température du système, K.
- T_{ref} représente la température de référence, 593.2 K.

Pour l'hydrotraitement des gazoles LCO, la corrélation QS/RC utilisée pour déterminer la constante cinétique intrinsèque (cf. Équation V-3) contenait trois paramètres ajustables. Ces paramètres ont été ajustés dans le cas de l'hydrotraitement des gazoles LCO. Même si les catalyseurs des deux procédés sont relativement différents, ce sont dans les deux cas des catalyseurs sulfurés qui possèdent de bonnes propriétés d'hydrogénation et d'hydrogénolyse, mais avec une teneur en molybdène, et donc une activité qui n'est pas équivalente. Ainsi, le paramètre « a » est ajusté aux données expérimentales d'hydroconversion du RSV, tandis que les deux autres paramètres gardent les valeurs obtenues dans l'hydrotraitement de gazoles LCO (cf. tableau VI-8).

En ce qui concerne la corrélation QS/RC associée à la constante d'équilibre (cf. Équation V-5), on peut remarquer qu'un nouveau terme a été rajouté par rapport à la corrélation utilisée dans l'hydrotraitement de gazoles LCO. Ce terme permet d'introduire l'effet de la température sur la constante d'équilibre. Le modèle cinétique d'hydroconversion de RSV contient donc 7 paramètres ajustables de réactivité (1 pour hydrogénation/déshydrogénation, 3 pour la désalkylation de cycles, 1 pour l'ouverture de cycles, 1 pour l'hydrodésulfuration de structures linéaires et 1 pour l'hydrodésulfuration de structures cycliques).

VI.3.3 Choix des paramètres de simulation

Toutes les simulations d'hydroconversion de RSV présentées dans ce manuscrit ont été effectuées en utilisant les paramètres suivants :

- Facteur de réplication (Discrétisation moléculaire) : 10000
- Nombre de simulations : 5
- Temps de simulation (h) : 4.0
- Nombre de points d'enregistrement : 40

VI.3.4 Discrétisation moléculaire du mélange de molécules réactives

Le Tableau VI-14 donne les propriétés du mélange représentatif du RSV Athabasca avant (RS/RME) et après l'étape de discrétisation moléculaire.

Tableau VI-14. Les propriétés du mélange après l'étape de reconstruction moléculaire (RS/RME) et après l'étape de discrétisation moléculaire, ainsi que les écarts relatifs entre les deux étapes.

		Exp.	RS/RME	Discrétisation	Écart (%)
Analyse élémentaire					
Carbone	(% poids)	82.8	82.8	82.7	0.0
Hydrogène	(% poids)	9.9	9.9	9.9	0.0
Soufre	(% poids)	5.7	5.7	5.8	0.6
Azote	(% poids)	0.6	0.6	0.6	0.3
Oxygène	(% poids)	1.0	1.0	1.0	0.0
RMN ^{13}C					
Carbones saturés	(% atom.)	66.8	66.8	66.8	0.0
Carbones aromatiques	(% atom.)	33.2	33.2	33.2	0.0
SARA					
Saturés	(% poids)	6.8	6.8	6.8	0.3
Aromatiques	(% poids)	31.2	31.2	31.0	0.5
Résines	(% poids)	47.9	47.9	47.5	0.8
Asphaltènes	(% poids)	14.1	14.1	14.6	3.8
Distillation simulée					
Point initial	(°C)	358	354	353	0.1
5 % poids	(°C)	474	474	473	0.3
10 % poids	(°C)	505	505	502	0.5
20 % poids	(°C)	540	541	539	0.4
30 % poids	(°C)	577	578	575	0.4
40 % poids	(°C)	613	622	611	1.8
Autres					
Masse molaire	g/mol	799.5	797.1	799.3	0.3

L'étape de discrétisation moléculaire a été mise en œuvre avec un facteur de réplication de 10000, résultant en la création d'un mélange de 9774 molécules. D'après le Tableau VI-14, on remarque que l'étape de discrétisation moléculaire n'a pas introduit de modifications significatives aux propriétés du mélange. Les écarts relatifs des propriétés du mélange après et avant l'étape de discrétisation moléculaire sont inférieurs à 4.0%.

VI.3.5 Résultats de la simulation des réactions de conversion

Après avoir accomplie l'étape de discrétisation moléculaire, l'effet des réactions d'hydroconversion a été simulé sur le mélange de molécules. Pour ce faire, les paramètres des réactivités du modèle cinétique ont été calés à partir des données expérimentales de l'hydroconversion du RSV Athabasca. Les données expérimentales utilisées incluent la conversion du RSV, la performance en hydrodésulfuration (HDS) et la structure de rendements obtenus à trois temps de réaction différents. Les conversions sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$\text{Conversion}(\%\text{pds}) = \frac{x_0 - x_t}{x_0} \cdot 100 \qquad \text{Équation VI-10}$$

où :

- x_0 représente la teneur massique en RSV (ou soufre) dans la charge.
- x_t représente la teneur massique en RSV (ou soufre) du mélange réactif à l'instant t.

L'ajustement des valeurs des paramètres a été effectué sans méthode numérique d'optimisation. Les valeurs des paramètres ajustés sont données dans le Tableau VI-15.

Les simulations des réactions ont été effectuées sur un système d'exploitation à 32-bits dont la capacité maximale de mémoire vive est 4 Go. Étant donné le nombre initial de molécules et vu que le craquage est une des principales réactions du procédé, la capacité maximale du système peut facilement être atteinte. C'est pourquoi, les simulations ont été effectuées par la technique des sous-groupes, décrite dans la section IV.6. Le mélange de 9774 molécules a été réparti en trois sous groupes de 3258 molécules qui ont été ensuite transformés par cinétique stochastique Lorsque tous les sous-groupes ont été transformés, leurs propriétés ont été recombinées pour obtenir les propriétés du mélange final.

Un point important à noter ici concerne la taille du réseau réactionnel du procédé d'hydroconversion de RSV. Comme montrée dans le chapitre II (cf. figure II-2), la taille du réseau réactionnel, autrement dit le nombre de réactions possibles, augmente exponentiellement avec la taille des molécules.

Tableau VI-15. Les valeurs des paramètres du modèle cinétique d'hydroconversion des RSV.

Familles de réactions	**Valeurs**
Hydrogénation / Déshydrogénation	
a (cf. Équation V-3)	-11.0
Désalkylation de cycles (k_{Max})	
k_{Max} (h^{-1})	2.2
α	8
β	4
Ouverture de cycles	
k (h^{-1})	2.0
Hydrodésulfuration de structures linéaires	
k (h^{-1})	5.0×10^{-1}
Hydrodésulfuration de structures hétérocycliques	
k d'hydrogénolyse du thiophène (h^{-1})	8.0×10^{-2}
k d'hydrogénolyse du benzothiophène (h^{-1}) §§	5.0×10^{-2}
k d'hydrogénolyse du dibenzothiophène (h^{-1}) §§	8.0×10^{-3}
k d'hydrogénolyse du 4-alkyl-dibenzothiophène (h^{-1}) §§	5.0×10^{-6}
k d'hydrogénolyse du 4,6-dialkyl-dibenzothiophène (h^{-1}) §§	5.0×10^{-7}

Comme la plus petite molécule de coupe RSV est constitué d'au moins 40 atomes de carbone, la taille du réseau réactionnel du procédé d'hydroconversion de RSV est gigantesque. En effet, le réseau réactionnel exhaustif, c'est-à-dire l'ensemble de toutes les transformations possibles du procédé, contient plusieurs centaines de millions de réactions. La génération du réseau exhaustif est donc très difficile, voire impossible. C'est pourquoi la génération à la volée, tel qu'il est effectué par l'approche de cinétique stochastique utilisée dans cette thèse, est le meilleur moyen de gérer le réseau réactionnel pour les procédés traitant les coupes lourdes.

Pour illustrer cela, la taille du réseau réactionnel a été mesurée au cours de la simulation de l'hydroconversion du RSV Athabasca. Le Tableau VI-16 montre l'évolution temporelle du nombre d'événements possibles pour chaque type de réaction mise en œuvre dans le procédé.

---

§§ Les paramètres en italiques sont calculés à partir de la réactivité d'hydrogénolyse du thiophène lors de l'hydroconversion du RSV et du ratio entre constantes cinétiques obtenu dans le cas de l'hydrotraitement des gazoles LCO :

$$k_{i,\,RSV} = k_{thio,\,RSV} \frac{k_{i,\,LCO}}{k_{thio,\,LCO}}$$

Tableau VI-16. Évolution de la taille du réseau réactionnel de l'hydroconversion du RSV Athabasca en fonction du temps

Temps (h)	Hydro.	Déshydro.	HDS	Désalkylation	Ouverture de cycle	Craquage paraffines***	Total
0.0	27767	28637	18841	51052	5432	1520	**133249**
0.1	27135	24990	18473	47372	4082	9509	**131561**
0.2	26204	25273	17909	44503	3249	16348	**133485**
0.3	25508	25613	17274	42058	2686	22467	**135607**
0.4	24873	25879	16609	40000	2302	27853	**137515**
0.5	24330	26206	15938	38273	1960	32377	**139083**
0.6	23887	26471	15263	36728	1729	36259	**140336**
0.7	23419	26761	14612	35298	1600	39754	**141444**
0.8	23038	27008	13979	34047	1428	42777	**142277**
0.9	22706	27248	13368	32901	1316	45446	**142986**
1.0	22333	27482	12817	31828	1229	47711	**143400**
1.1	22015	27712	12252	30853	1158	49712	**143702**
1.2	21752	27860	11741	29922	1112	51454	**143842**
1.3	21510	28010	11227	29051	1071	53008	**143878**
1.4	21224	28196	10757	28255	1032	54423	**143888**
1.5	20993	28335	10307	27493	1007	55654	**143789**
1.6	20759	28493	9881	26733	962	56813	**143640**
1.7	20520	28634	9464	26036	933	57855	**143442**
1.8	20303	28774	9070	25405	897	58740	**143189**
1.9	20070	28879	8692	24793	848	59539	**142821**
2.0	19868	29002	8323	24202	852	60265	**142512**
2.1	19683	29153	7992	23626	818	60930	**142201**
2.2	19487	29227	7670	23068	819	61580	**141851**
2.3	19385	29241	7346	22555	758	62139	**141424**
2.4	19152	29376	7045	22042	765	62650	**141029**
2.5	18981	29451	6752	21548	732	63117	**140580**
2.6	18878	29479	6482	21097	731	63555	**140223**
2.7	18738	29559	6217	20672	708	63931	**139825**
2.8	18581	29650	5978	20244	688	64307	**139448**
2.9	18415	29751	5751	19826	680	64657	**139079**
3.0	18289	29802	5521	19419	665	64981	**138677**

*** Même si le craquage de paraffines n'est pas pris en compte dans la simulation, le nombre de réactions a été retenu pour montrer l'augmentation de la taille du réseau réactionnel dans le temps.

Pour le mélange de molécules représentatif du RSV (t = 0 h), les 9774 molécules peuvent subir au total 133249 réactions, parmi lesquelles 51052 désalkylations, 28637 réactions de déshydrogénation et 27767 réactions d'hydrogénation. Néanmoins, ce nombre de réactions ne correspond qu'à une infime partie du réseau exhaustif. Lorsqu'une réaction est simulée, le réseau réactionnel est mis à jour en éliminant les réactions de la molécule réactive et en y ajoutant les réactions de la molécule produite. De ce fait, la taille du réseau réactionnel va évoluer au cours de la simulation, comme montré dans le Tableau VI-16. On constate que le nombre total de certains types de réactions, comme l'hydrogénation, l'hydrodésulfuration et l'ouverture de cycles, diminue au cours du temps, tandis que pour d'autres types, comme la déshydrogénation et le craquage de paraffines, leur nombre augmente.

La taille du réseau réactionnel a également une influence sur le nombre de réactions actuellement simulées. La Figure VI-33 illustre le nombre moyen d'événements, c'est-à-dire le nombre de réactions effectuées, au cours de la simulation pour chaque type de réaction. Le nombre total de réactions effectuées à la fin de la simulation (t = 4h) est environ 5.6 millions. L'hydrogénation et la déshydrogénation sont les réactions les plus simulées avec respectivement 2789354 et 2779014 réactions effectuées en moyenne. Enfin le nombre moyen de réactions de désalkylation, d'hydrodésulfuration (HDS) et d'ouverture de cycle effectuées est 42490, 16329 et 10315 respectivement. On constate donc qu'un réseau réactionnel partiel du procédé conduit déjà à un nombre important de réactions simulées.

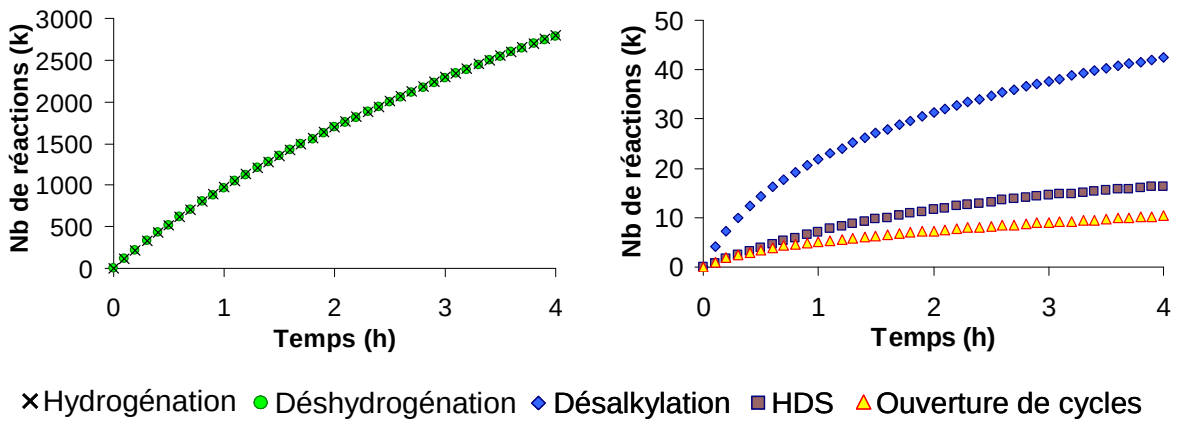


Figure VI-33. Nombre moyen de réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, de désalkylation, d'hydrodésulfuration et d'ouverture de cycles simulée lors de l'hydroconversion du RSV Athabasca.

Comme pour la taille du réseau réactionnel, le nombre moyen de molécules évolue également lors de l'hydroconversion du RSV. Le mélange de molécules représentatif du RSV de départ contient 9774 molécules. Dans le cas de l'hydroconversion, les réactions de désalkylation, de craquage et de désulfuration des sulfures conduisent à une forte

augmentation du nombre de molécules. Ainsi, à la fin de la simulation (t = 4h), le nombre moyen de molécules est passé à 58189 molécules, ce qui correspond à une expansion molaire de 6.0.

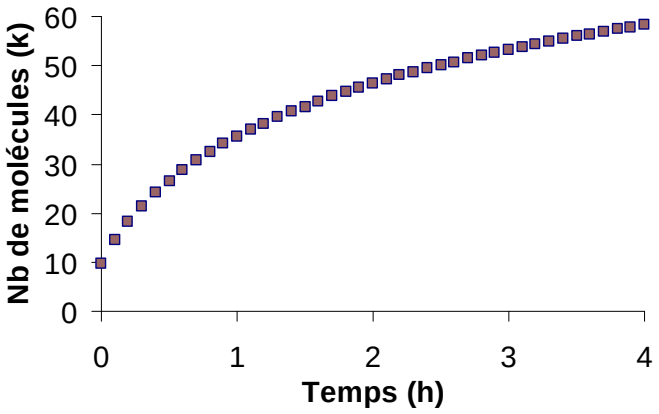


Figure VI-34. Évolution temporelle du nombre moyen de molécules lors de l'hydroconversion du RSV Athabasca.

Comme précédemment, la première vérification de la simulation concerne les bilans atomiques. En effet, le suivi du nombre d'atomes de carbone, hydrogène, soufre, azote et oxygène des molécules hydrocarbonées, ainsi que du nombre de molécules d'H_2 et de H_2S, permet de valider la cohérence des simulations (cf. Annexe E).

Les résultats issus de la simulation de l'hydroconversion de coupes RSV concernent non seulement l'évolution temporelle des propriétés globales de la coupe RSV, mais également l'évolution de leurs caractéristiques moléculaires, comme le nombre moyen de noyaux, le nombre de cycles ou le nombre moyen de chaînes. Ces deux groupes de résultats seront présentés et discutés dans les sections VI.3.5.1 et VI.3.5.2.

VI.3.5.1 Caractéristiques moléculaires de l'effluent du procédé

Intéressons-nous tout d'abord à la transformation de certains attributs moléculaires au cours du temps. La Figure VI-35 représente l'évolution temporelle du nombre moyen de noyaux, de cycles par noyau, de benzènes et de cyclohexanes dans les molécules cycliques, autrement dit, les molécules qui possèdent au moins un noyau.

La diminution du nombre moyen de noyaux jusqu'à une valeur proche de l'unité (1.0045) implique une séparation quasi-totale des noyaux. On observe également une diminution du nombre moyen de cycles par noyau ce qui suggère une disparition de quelques cycles, soit par des réactions d'ouverture de cyclohexanes soit par l'HDS de thiophènes. L'ouverture de cycles est confirmée par la réduction du nombre moyen de cyclohexanes dans le mélange, tandis que la diminution des structures thiophéniques (cf.

Figure VI-36) démontre la disparition de cycles par l'hydrodésulfuration. Les cycles benzéniques disparaissent également au cours de la simulation par des réactions d'hydrogénation.

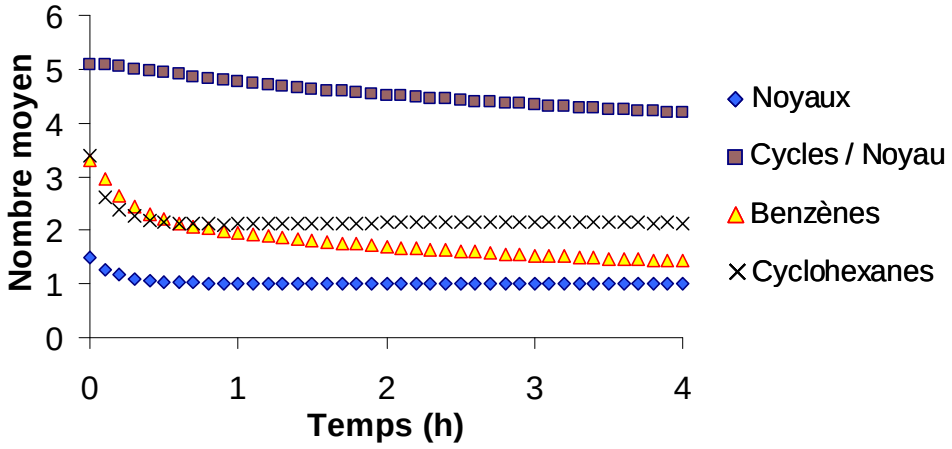


Figure VI-35. Évolution temporelle du nombre moyen de noyaux, de cycles par noyau, de benzènes et de cyclohexanes pour les molécules cycliques lors de l'hydroconversion du RSV Athabasca.

Au cours de la simulation, les composés soufrés sont transformés par les réactions d'HDS, comme illustré dans la Figure VI-36. Les structures soufrées non-cycliques, c'est-à-dire les mercaptans, sulfures et disulfures, diminuent significativement de 80% à environ 16% de la quantité totale de composés soufrés. On observe également une réduction des structures cycliques, mais de façon moins abrupte que les structures non-cycliques (22% à 10%). Ce comportement était attendu car la vitesse d'hydrodésulfuration des structures linéaires est supérieure à celle des structures cycliques. Dans les deux cas, le soufre se libère sous la forme de sulfure d'hydrogène (H_2S) ce qui se traduit par l'augmentation de cette teneur au cours du temps.

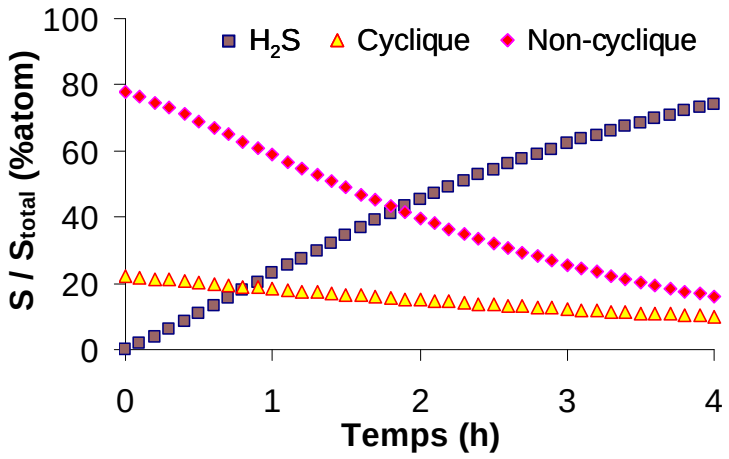


Figure VI-36. Évolution temporelle de la quantité relative des structures soufrées lors de l'hydroconversion du RSV Athabasca. Les structures représentées sont l'H_2S (sulfure d'hydrogène), les cycliques (thiophène) et les non-cycliques (mercaptan, sulfure et disulfure).

Le dernier attribut moléculaire présenté dans cette section concerne les chaînes alkyles. La Figure VI-37 représente l'évolution du nombre moyen de chaînes alkyles pour les molécules cycliques au cours du temps. La diminution importante du nombre moyen de chaînes implique une forte désalkylation des cycles et par conséquence une formation importante de paraffines.

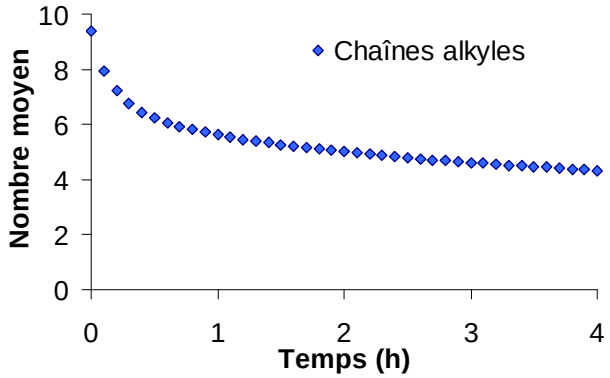


Figure VI-37. Évolution temporelle du nombre moyen de chaînes alkyles des molécules cycliques lors de l'hydroconversion du RSV Athabasca.

VI.3.5s2 Propriétés globales de l'effluent du procédé

Les résultats précédents montrent que le modèle permet de retenir le détail moléculaire d'un résidu à travers toute la simulation. De ce fait, le modèle est donc capable de suivre l'évolution de certaines propriétés qui ne sont pas normalement accessibles analytiquement, comme la masse molaire, ou l'analyse SARA. La Figure VI-38 montre l'évolution de la distribution de la masse molaire moyenne du système au cours du temps.

On peut remarquer une réduction de la masse molaire des molécules ce qui se traduit par un tassement de la distribution. Initialement, la masse molaire est largement distribuée entre 210 et 3750 g/mol avec une masse molaire moyenne de 799 g/mol. Cependant, lorsque les réactions progressent, la distribution devient moins disperse et par conséquent la masse molaire moyenne diminue. À une heure de simulation, les molécules ont toutes une masse molaire inferieure à 1500 g/mol et le mélange a une masse molaire moyenne d'environ 220 g/mol. Cela est causé principalement par la séparation des noyaux des molécules et la formation de paraffines par désalkylation de cycles. À partir d'une heure de réaction, la décroissance des masses molaires continue progressivement grâce aux réactions d'ouverture de cycle et HDS de structures cycliques.

Le tassement de la distribution de masse molaire est aussi suivi par un changement de sa forme qui devient bimodale. Le pic qui se forme à basse masse molaire (0 – 150 g/mol) correspond essentiellement aux paraffines issues de la désalkylation de cycles, tandis que le pic à haute masse molaire (> 300 g/mol) est attribué aux molécules cycliques, notamment celles qui contiennent des structures polyaromatiques.

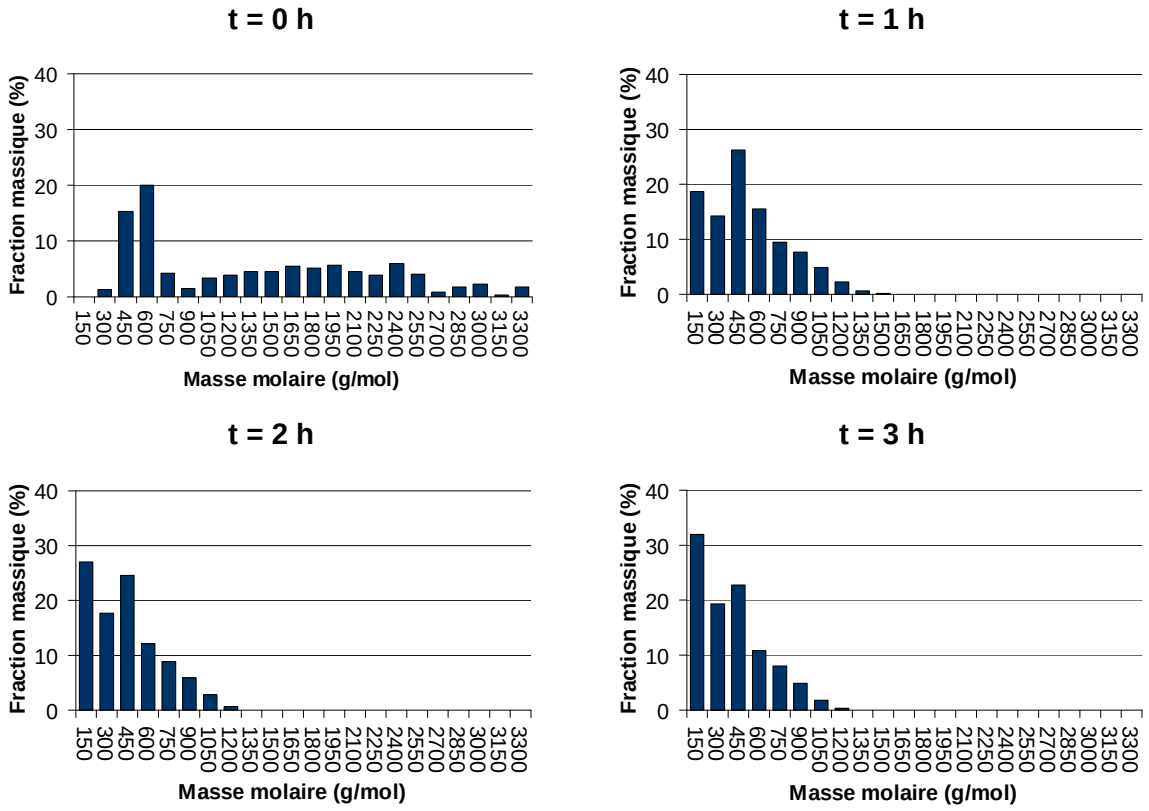


Figure VI-38. Évolution de la distribution de masse molaire du RSV Athabasca au cours du temps de réaction.

La Figure VI-39 donne l'évolution temporelle des fractions SARA prédite par le modèle cinétique.

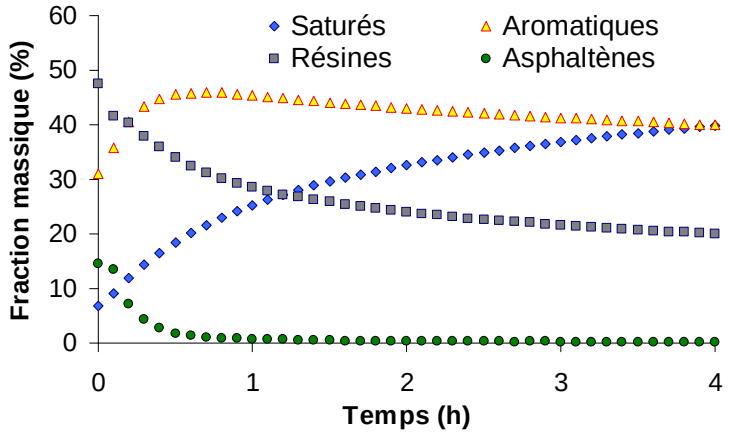


Figure VI-39. Évolution temporelle des fractions SARA lors de l'hydroconversion du RSV Athabasca.

D'après cette figure, on constante que le procédé d'hydroconversion conduit à une diminution des teneurs en résines et asphaltènes du RSV Athabasca et une augmentation de la teneur en composés saturés. La teneur en composés aromatiques augmente au début du procédé jusqu'à un maximum puis diminue progressivement au cours du temps.

Grâce au fait que l'on retient l'information moléculaire lors de la simulation, nous pouvons non seulement suivre les teneurs, mais également les propriétés de ces familles. La Figure VI-40 illustre respectivement l'évolution de la masse molaire moyenne et l'évolution de la teneur en soufre des 4 familles SARA. Il est important de noter que ce type d'informations ne peut pas être obtenu lors de l'utilisation de modèles de regroupements.

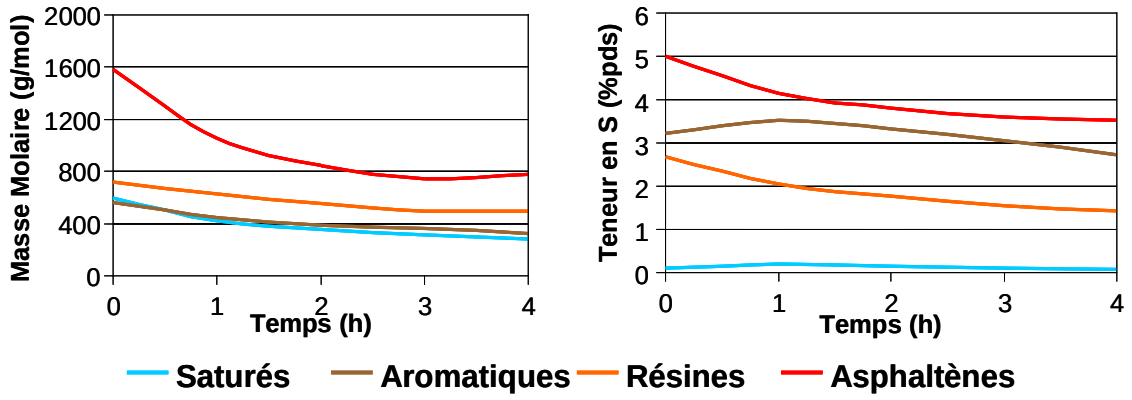


Figure VI-40. Evolution temporelle de la masse molaire moyenne et de la teneur en soufre pour les 4 familles SARA.

Il est également possible utiliser les mêmes résultats de simulations pour réaliser d'autres regroupements. La Figure VI-41 illustre, pour la même simulation, l'évolution d'un regroupement en familles de spectrométrie de masse, simplement en classant les mêmes molécules de façon différente.

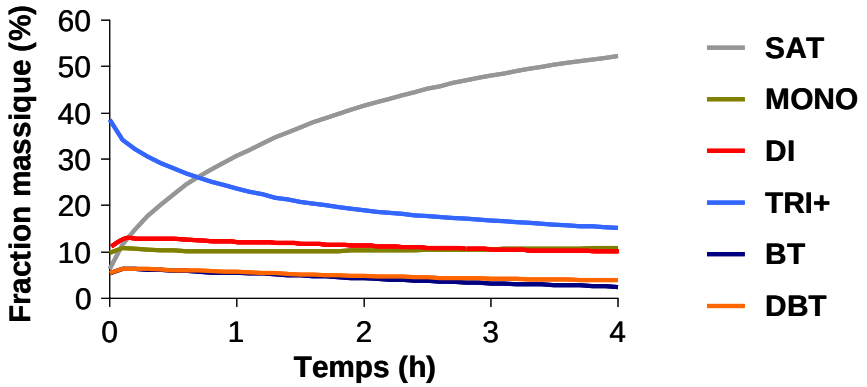


Figure VI-41. Evolution temporelle d'un regroupement en familles de spectrométrie de masse. SAT – Saturés, MONO – Monoaromatiques, DI – Diaromatiques, TRI+ – Polyaromatiques, BT – Benzothiophènes, DBT – Dibenzothiophènes.

Afin de valider la méthodologie, il est également nécessaire que le modèle soit capable de bien prédire les données expérimentales disponibles, telles que la conversion de la coupe RSV, la structure de rendements, ainsi que la performance en élimination des composés soufrés. Pour cette comparaison, les molécules ont d'abord été regroupées en

coupes pétrolières en les classant par point d'ébullition. La Figure VI-42 montre l'évolution temporelle de la conversion de la coupe RSV, autrement dit la transformation des molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 520°C.

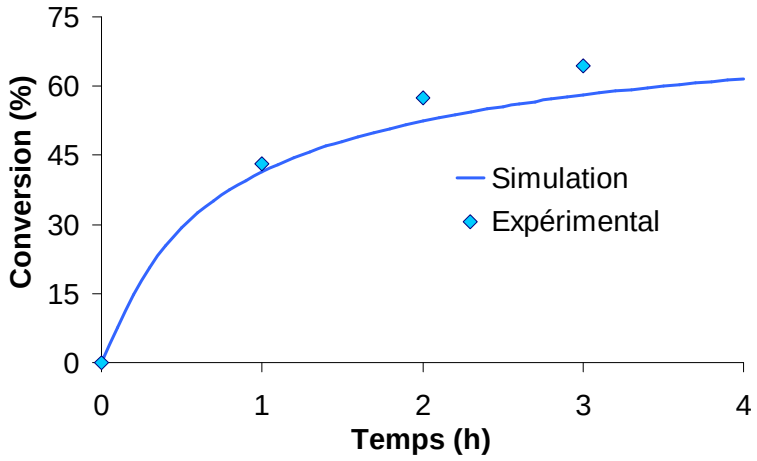


Figure VI-42. Conversion du résidu sous vide (520°C^{+}) : Comparaison entre les résultats de la simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le RSV Athabasca.

Globalement, le modèle prévoit la bonne tendance pour l'évolution de la conversion du RSV. On peut néanmoins remarquer que le modèle tend à sous-estimer le rendement du procédé à haute conversion. Ce résultat suggère que les réactions prises en compte dans le modèle cinétique ne sont pas suffisantes pour décrire la transformation de toutes les molécules de la coupe RSV. Cette coupe contient principalement des molécules multi-noyaux et mono-noyau contenant un nombre important de cycles. Les principales voies de conversion de la coupe RSV sont donc la séparation des noyaux par désalkylation de cycles et l'ouverture de cycles. Comme il a été vu dans la Figure VI-35, la quasi-totalité des noyaux sont majoritairement séparés au début de réaction. En revanche, le nombre moyen de cycles par noyau reste encore élevé ce qui montre que les réactions d'ouverture de cycles considérées dans le modèle ne sont pas assez présentes pour décrire la transformation de la coupe RSV.

Si on veut améliorer la prédiction de la conversion de la coupe RSV, il est nécessaire d'ouvrir plus de cycles. Celles-ci ont actuellement uniquement lieu sur les cyclohexanes désalkylés, ce qui limite fortement ce type de réactions. Une solution envisageable consiste à étendre les réactions d'ouverture de cycles aux alkyle-cyclohexanes. L'introduction des réactions d'hydrodésazotation des structures cycliques, telles que la pyridine et le pyrrole pourra également contribuer, dans une moindre mesure, à la conversion du RSV.

La Figure VI-43 compare la structure de rendements issus du modèle, symbolisée par les lignes, aux données expérimentales, représentées par les points.

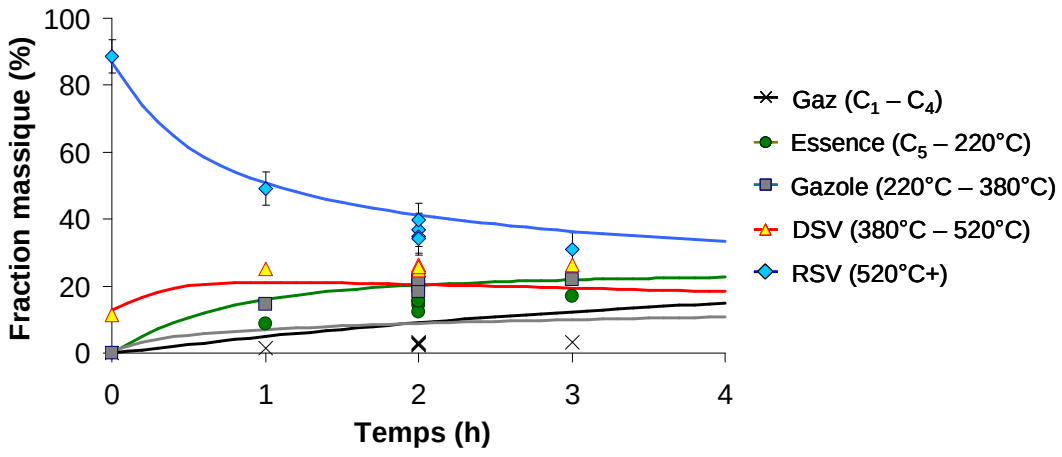


Figure VI-43. Structure de rendements : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le RSV Athabasca.

La structure de rendements du modèle a été déterminée par classement des molécules du mélange selon les critères définis par les expérimentateurs pour chaque coupe pétrolière. Ainsi, la coupe gaz (les croix noires) contient toutes les molécules avec moins de cinq atomes de carbones, la coupe essence (les cercles verts), pour sa part, est constituée par les molécules avec plus de cinq atomes de carbone mais avec un point d'ébullition inferieur à 220°C. Les molécules qui bouillent à une température entre 220°C et 380°C ont été placées sur la coupe gazole (les carrés gris), tandis que la coupe de distillat sous vide, noté DSV (les triangles jaunes) possède les molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C, mais inférieur à 520°C. La coupe de résidu sous vide (les losanges bleus) correspond à l'ensemble des molécules ayant un point d'ébullition supérieur à 520°C.

Comme cela peut se voir, les résultats ne sont pas satisfaisants en termes de prédiction, notamment dans le cas des coupes essence, gazole et gaz, mêmes si les coupes DSV et RSV sont relativement bien prédites. Pour mieux comprendre ces écarts, la composition en termes de paraffines, naphtènes et aromatiques a été déterminé pour les coupes essence et gazole et a été comparé aux données expérimentales. La Figure VI-44 montre la comparaison entre les résultats obtenus par le modèle et les données expérimentales à une conversion de 65% du RSV Athabasca.

Ces données expérimentales ont été obtenues sur la même charge, mais sur une unité pilote à IFP Énergies nouvelles dont l'hydroconversion est effectuée sur deux réacteurs à lit bouillonnant **[Maget, 2007]**. Les points de coupes utilisées sur cette unité pilote sont différentes de celles utilisées lors de la thèse de Danial-Fortain. C'est pourquoi les coupes pétrolières présentées dans la Figure VI-44 ne correspondent pas exactement à celles montrées dans la Figure VI-43.

Malgré ces différences, les diagrammes de la Figure VI-44 permettent de faire quelques observations pertinentes. Globalement, les compositions des coupes pétrolières obtenues par le modèle cinétique ne correspondent pas complètement à celles des données expérimentales.

Dans les coupes essence et kérosène, les teneurs en aromatiques sont relativement bien prédites. Par contre, la prédiction de la répartition entre paraffines et naphtènes est moins précise. En effet, la teneur en paraffines du mélange de molécules est nettement supérieure à celle des données expérimentales, tandis que la valeur prédite pour la teneur en composés naphténiques est inférieure à celle des données expérimentales. Ainsi, la coupe essence C_5-150°C contient les molécules avec 5 à 8 atomes de carbone et est composée quasi exclusivement de paraffines.

Pour la coupe gazole, le mélange obtenu par simulation contient un excès de composées aromatiques au détriment des composés saturés, notamment les paraffines dont la teneur prédite est quasi nulle. En revanche, le ratio entre les types de composés aromatiques est similaire pour les données expérimentales et pour les propriétés simulées.

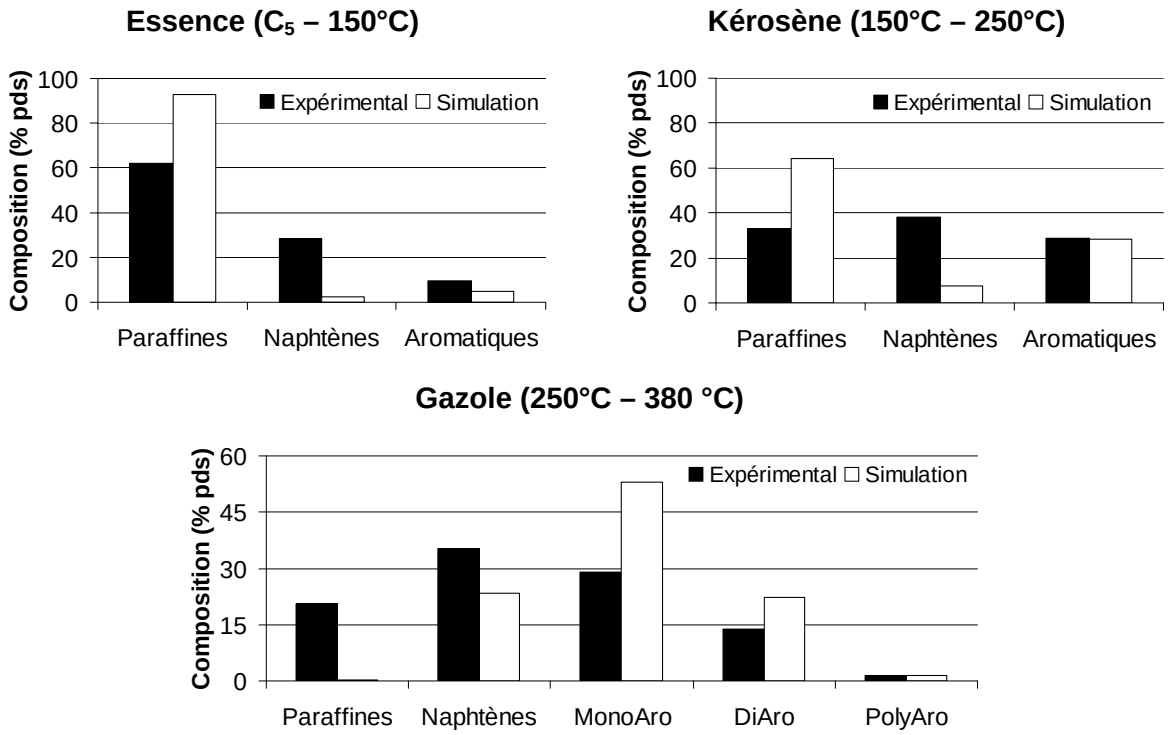


Figure VI-44. Composition en paraffines, naphtènes et aromatiques des coupes essence, kérosène et gazole à une conversion de 65 %poids de la coupe RSV issue de l'hydroconversion de RSV Athabasca.

Les écarts observés dans les figures VI-42, VI-43 et VI-44 peuvent donc être causés par les situations suivantes :

- Un déficit des réactions d'ouverture de cycle, notamment des cycles possédant des chaînes alkyles, peut empêcher la réduction du nombre de cycles dans les noyaux. La plupart des molécules cycliques se trouvent dans les coupes pétrolières ayant des points d'ébullition supérieurs à 250°C. De plus, l'ouverture de cycles avec des chaînes alkyles permettrait d'augmenter la longueur des chaînes alkyles ce qui pourrait augmenter la formation de paraffines longues au détriment des paraffines courtes.
- Un manque de réactions d'hydrogénation des cycles aromatiques. Pour les trois coupes, le modèle tend à créer plus de composés aromatiques au détriment des composés naphténiques, tandis que les données expérimentales montrent exactement l'inverse.
- Un excès de réactions de désalkylation qui est une conséquence de l'absence de réactions d'ouverture de cycles possédant des chaînes alkyles. Pour convertir les coupes lourdes, comme le RSV et le DSV, le modèle ne peut que désalkyler les cycles pour diminuer la taille des molécules et promouvoir les réactions d'ouverture de cycles désalkylés.
- Une mauvaise représentation moléculaire de la charge du procédé. Cette hypothèse peut être non-négligeable car il n'existe pas de données analytiques qui garantissent que le mélange de molécules généré dans l'étape de reconstruction moléculaire possède les vraies caractéristiques <u>moléculaires</u> du RSV. En effet, l'algorithme de reconstruction moléculaire assure seulement que le mélange de molécules possède des caractéristiques <u>globales</u> proches des données analytiques globales disponibles.

La Figure VI-45 compare les données expérimentales avec les performances en hydrodésulfuration (HDS) prédites par le modèle cinétique. Dans ce cas, on constate également que le modèle prédit le bon ordre de grandeur, sans toutefois être capable de prédire correctement l'évolution des performances en HDS. Après analyse des résultats, cela est expliqué par le fait que le mélange de molécules représentatives du RSV Athabasca contient une concentration importante en structures soufrées non-cycliques.

Comme il a été vu précédemment (cf. Figure VI-36), les structures non-cycliques représentent 80% de la quantité totale des structures soufrées présentes dans le mélange de molécules. D'après la littérature **[Girgis & Gates, 1991 ; Whitehurst et al., 1998]**, les mercaptans et sulfures sont beaucoup plus réactifs que les composés thiophéniques ce qui

implique que les atomes de soufre sous forme de structures non-cycliques sont les premiers à être éliminés.

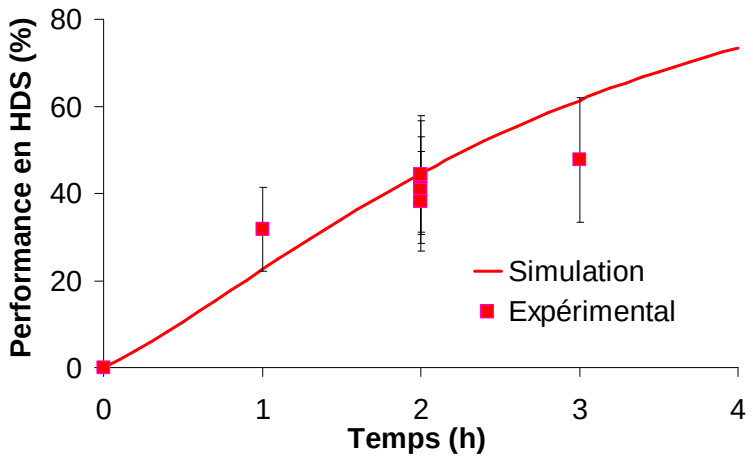


Figure VI-45. Performance en désulfuration : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) pour le RSV Athabasca.

Néanmoins, d'après les points expérimentaux des performances en HDS (cf. Figure VI-45), les composés soufrés les plus réactifs ne représenteraient que 30% de la totalité des composés soufrés. Ce résultat suggère donc que le mélange de molécules généré par l'algorithme de reconstruction moléculaire contient une quantité d'atomes de soufre sous forme non-cyclique bien supérieure à celle présente dans le mélange réel.

Pour montrer cette incohérence, on a recalé les paramètres associés aux réactions de HDS, mais, cette fois-ci, en admettant que parmi les structures non-cycliques, seulement les soufres sous forme de mercaptans peuvent réagir, autrement dit la constante cinétique des sulfures (-S-) et disulfures (-S-S-) a été mise à zéro. Ce choix a été basé sur le fait que les mercaptans représentent environs 30% des structures soufrées du mélange de molécules. Après l'estimation des paramètres, les constantes cinétiques pour la désulfuration des mercaptans (-SH) et des composés thiophéniques sont égales à 2.0 h^{-1} et 0.12 h^{-1}, respectivement. La Figure VI-46 montre la prédiction des rendements en HDS après ce nouveau calage des paramètres.

Les nouveaux paramètres des réactions de HDS n'ont pas apporté de modifications significatives à la prédiction de la conversion de RSV et de la structure de rendements. Les résultats associés à ces deux éléments ne sont pas fournis dans cette thèse puisqu'ils n'introduisent pas d'informations supplémentaires.

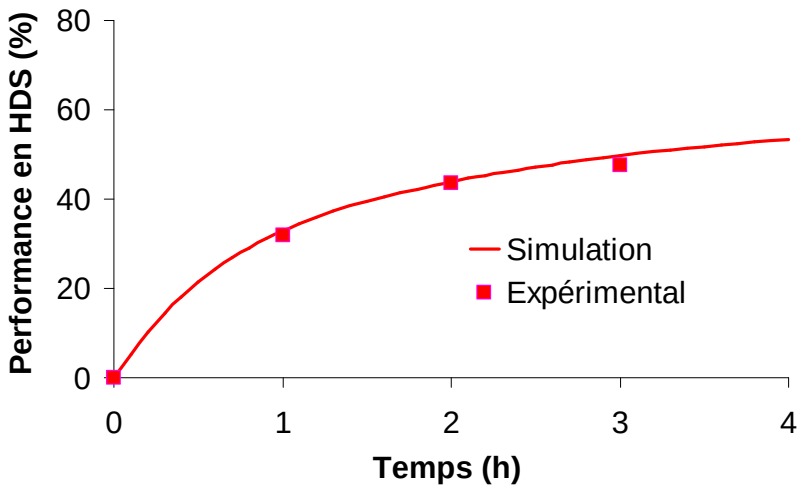


Figure VI-46. Performance en désulfuration : Comparaison entre les résultats de simulation (lignes) et les données expérimentales (points) après recalage des paramètres cinétiques pour le RSV Athabasca.

Comme cela peut se voir dans la Figure VI-46, la prédiction de la performance en HDS s'est nettement améliorée ce qui permet de confirmer l'impact de l'excès des structures soufrées non-cycliques sur l'estimation du rendement en HDS.

Cette situation dévoile une des principales faiblesses de cette méthodologie. Les performances de l'étape de simulation cinétique sont fortement influencées par les incertitudes de l'étape de reconstruction moléculaire. Il est donc nécessaire d'avoir une bonne représentation moléculaire de la charge du procédé pour que le modèle cinétique soit capable de prédire correctement les caractéristiques de l'effluent du procédé. Dans le cas des coupes RSV, leurs analyses ne sont pas suffisantes pour garantir une représentation moléculaire adéquate de cette coupe.

En revanche, comme il a été montré pour les composés soufrés, les analyses des effluents du procédé peuvent apporter des détails physiques et chimiques pour compenser le manque d'information moléculaire de la charge. En effet, à la fois la structure des rendements et les compositions des coupes formées fournissent des informations moléculaires sur la charge de départ. Ceci constitue une vraie piste d'amélioration qui reste à explorer.

VI.3.6 Conclusions sur la simulation des réactions

Le modèle cinétique développé dans cette thèse a été appliqué à l'hydroconversion du RSV Athabasca. Pour cela, des réactions supplémentaires ont été ajoutées afin de pouvoir soumettre le mélange de molécules généré dans l'étape de reconstruction de

molécules aux réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation des structures cycliques, d'hydrodésulfuration, de désalkylation de cycles et d'ouverture de cycles.

Dans un premier temps, il a été montré que le modèle permet d'accéder à la structure des molécules du résidu à travers toute la simulation. Cela permet donc de calculer des propriétés du mélange réactif qui ne sont traditionnellement pas accessibles ni par des techniques analytiques, ni par des modèles de regroupements.

En ce qui concerne la prédiction des performances du procédé, la méthodologie prédit correctement la conversion globale de la coupe RSV. La structure de rendements et la performance en désulfuration sont moins bien prédites. Cette situation s'explique par l'absence de certaines classes de réaction, comme l'ouverture de cycles alkylés ou l'hydrodésazotation, mais peut également être liée à une représentation moléculaire inadéquate de la coupe RSV de départ. En effet, l'algorithme de reconstruction moléculaire nécessite des détails sur la structure des molécules, comme la taille ou la composition en cycles aromatiques pour bien reconstruire une coupe pétrolière. Cependant, les analyses expérimentales pour les RSV fournissent soit des informations globales, comme la masse molaire moyenne et la composition élémentaire, soit des informations moléculaires parcellaires, comme la répartition parcellaire de la taille des molécules (courbe de distillation simulée). Les informations disponibles ne sont donc pas suffisantes pour assurer une représentation adéquate des coupes RSV. Cet obstacle peut néanmoins être surmonté en utilisant les analyses de l'effluent du procédé lors de l'étape de reconstruction de RSV, car celles-ci contiennent indirectement des informations supplémentaires sur la structure moléculaire de la charge RSV de départ.

L'amélioration de la méthodologie passe également par la prise en compte de nouvelles réactions dans l'étape de simulation cinétique. Il est crucial d'étendre les réactions d'ouverture de cycles aux alkyl-cyclohexanes car celles-ci sont une des principales voies de réduction de la taille des noyaux et par conséquence de la transformation des coupes DSV en gazoles et essences. L'intégration des réactions d'hydrodésazotation, en particulier des structures cycliques, sera également bénéfique puisqu'elles conduisent à l'ouverture des pyridines et des pyrroles, ainsi qu'à l'élimination des atomes d'azote qui jouent un rôle important pour la température d'ébullition des molécules.

L'intégration de ces propositions implique néanmoins un travail assez important au niveau du codage. C'est pourquoi celles-ci n'ont pas pu être intégrées au modèle dans le cadre de cette thèse mais restent une perspective pour de nouveaux développements.

VI.4 Conclusions du chapitre

Ce chapitre a permis d'appliquer la méthodologie de modélisation cinétique à la conversion des coupes lourdes, en particulier l'hydroconversion des RSV.

La première partie du chapitre a été dédiée à l'étape de reconstruction moléculaire, en particulier à l'extension aux coupes RSV de la méthode de couplage RS/RME, initialement mise au point pour les gazoles LCO **[Hudebine, 2003 ; Hudebine & Verstraete, 2004]**. Pour cela, des blocs structuraux azotés et oxygénés, initialement intégrés à la procédure de génération de molécules par Schnongs et coll.**[Schnongs, 2005 ; Verstraete et al., 2010]**, ont été complètement repris et restructurés et un nouveau schéma de construction de molécules multi-noyaux a été mis au point dans ce travail. Les méthodes de calcul de propriétés, initialement développées pour les coupes gazoles, ont été intégralement revues pour les adapter aux molécules des coupes RSV, en particulier le calcul du point d'ébullition, tandis que des méthodes nouvelles, telles que l'analyse SARA, ont été ajoutées.

Après la mise en place de ces modifications, quatre RSV de pétroles bruts d'origines différentes (Oural, Maya, Buzurgan et Athabasca) ont été reconstruits afin de valider l'étape de reconstruction moléculaire. Les résultats obtenus montrent que la méthode de couplage direct RS/RME est capable de générer un mélange de molécules dont les propriétés sont très proches des données expérimentales disponibles. De plus, les mélanges ont été globalement validés par prédiction des signatures détaillées de la RMN ^{13}C et des analyses élémentaires de chaque fraction SARA, données qui n'avaient pas été utilisées durant la reconstruction des quatre résidus.

Afin de réduire les temps de calcul, la méthode de couplage indirect RS/RME a été développée pour le cas où un grand nombre de résidus doit être reconstruit. L'idée consiste à utiliser l'étape de SR pour construire, une fois pour toutes, une base de référence commune pour les résidus sous vide. Cet ensemble des molécules ainsi obtenue est ensuite utilisée pour construire des coupes RSV par la méthode REM. Pour valider cette méthode de couplage indirect RS/RME, huit résidus sous vide ont été reconstruits avec cette technique. Les résultats en termes de prédiction de l'analyse ont montré un très bon accord.

La deuxième partie du chapitre a été consacrée à la simulation stochastique des réactions appliquée à l'hydroconversion du RSV Athabasca à 410°C dans un réacteur autoclave. La cinétique du procédé a été modélisée en prenant en compte les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation des cycles, d'hydrodésulfuration, de désalkylation de cycles et d'ouverture de cycles. Les simulations montrent que le modèle permet d'accéder non seulement à des informations globales, telles que la conversion, la structure de rendements et l'HDS, mais également à des caractéristiques moléculaires, telles que le

nombre de noyaux par molécule ou l'évolution de la distribution de masse molaire, soit pour l'effluent total, soit pour des sous-fractions (coupes pétrolières, familles de spectrométrie de masse, familles SARA, ...) obtenus par regroupement de molécules. Ces types d'informations ne sont usuellement pas accessibles ni par des techniques analytiques, ni par des modèles de regroupements.

La méthodologie prédit adéquatement la conversion de la coupe RSV. La prédiction de la structure de rendements et de la performance en hydrodésulfuration montrent des écarts par rapport aux données expérimentales. Ceci peut être causé par un nombre réduit de classes de réactions prises en compte et/ou par une représentation moléculaire inadéquate de la coupe RSV de départ. En effet, l'étape de reconstruction moléculaire reproduit correctement les données analytiques de la charge du procédé sous forme d'un mélange de molécules. Comme les analyses des RSV fournissent essentiellement des informations globales, telles que la composition élémentaire ou la teneur moyenne en aromatiques, le mélange de molécules généré par l'étape de reconstruction n'a pas nécessairement les mêmes caractéristiques moléculaires que la coupe RSV. Pour pallier à ce manque d'informations, on propose d'utiliser les analyses de l'effluent du procédé dans l'étape de reconstruction, car celles-ci contiennent des informations supplémentaires sur la structure moléculaire du RSV de départ. Au niveau des réactions, on propose également d'intégrer des nouvelles réactions dans l'étape de simulation cinétique, en particulier l'ouverture des alkyl-cyclohexanes et l'hydrodésazotation.

En conclusion, l'utilisation d'une approche combinant la reconstruction moléculaire et la simulation stochastique pour prédire l'hydroconversion de coupes RSV semble prometteuse, malgré le fait qu'un certain nombre d'imperfections a été constaté. Pour remédier à ces manques, des pistes d'amélioration ont été proposées.

VI.5 Références

[**API 2B2.1**] "*API procedure 2B2.1 for estimating the molecular weight of a petroleum fraction*," API Technical Handbook, 1987.

[**ASTM D2887**] "*Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*," Annual Book of ASTM standards, 2007.

[**ASTM D6300**] "*Standard Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants*," Annual Book of ASTM standards, 2007.

[**Boduszynski, 1987**] Boduszynski, M.M., "*Composition of heavy petroleums. 1. Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400.degree.F (760.degree.C)*," Energy & Fuels, 1(1), 2–11, 1987.

[**Characterization and properties of petroleum fractions, 2005**] Riazi, M.R., "*Characterization and properties of petroleum fractions*," 2005.

[**Danial-Fortain et al., 2010**] Danial-Fortain, P., Gauthier, T., Merdrignac, I., Budzinski, H., "*Reactivity study of Athabasca vacuum residue in hydroconversion conditions*," Catalysis Today, 150(3-4), 255–263, 2010.

[**Danial-fortain, 2010**] Danial-fortain, P., "*Étude de la réactivité des résidus pétroliers en hydroconversion,*" thèse de doctorat de l'université Bordeaux 1, Bordeaux, 2010.

[**Girgis & Gates, 1991**] Girgis, M.J., Gates, B.C., "*Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing*," Industrial & Engineering Chemistry Research, 30, 2021–2058, 1991.

[**Goossens, 1996**] Goossens, A.G., "*Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fractions*," Industrial & Engineering Chemistry Research, 35(3), 985–988, 1996.

[**Gray, 2003**] Gray, M.R., "*Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and Coking Behavior*," Energy & Fuels, 17(6), 1566–1569, 2003.

[**Hudebine & Verstraete, 2004**] Hudebine, D., Verstraete, J.J., "*Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses*," Chemical Engineering Science, 59(22-23), 4755–4763, 2004.

[**Hudebine & Verstraete, 2011**] Hudebine, D., Verstraete, J.J., "*Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines*," Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 437–460, 2011.

[**Hudebine et al., 2011**] Hudebine, D., Verstraete, J.J., Chapus, T., "*Statistical Reconstruction of Gas Oil Cuts*," Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 461–477, 2011.

[**Hudebine, 2003**] Hudebine, D., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières*," thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2003.

[**Liu et al., 2010**] Liu, Y., Gao, L., Wen, L., Zong, B., "*Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies*," Recent Patents on Chemical Engineering, 2(1), 22–36, 2010.

[**López-García, 2000**] López-García, C., "*Analyse de la réactivité des composés soufrés dans les coupes pétrolières : Cinétique et modélisation de l'hydrotraitement*," thèse de doctorat de l'université Claude Bernard, Lyon, 2000.

[**Maget, 2007**] Maget, S., "*Study of hydroconversion of Athabasca residues*," IFP Energies nouvelles, Lyon, 2007. (Rapport IFPEN)

[**Merdrignac & Espinat, 2007**] Merdrignac, I., Espinat, D., "*Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art*," Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 62(1), 7–32, 2007.

[**Process Chemistry of Petroleum Macromolecules, 2008**] Wiehe, I.A., "*Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*," CRC Press, New York, 2008.

[**Savage & Klein, 1987**] Savage, P.E., Klein, M.T., "*Asphaltene reaction pathways. 2. Pyrolysis of n-pentadecylbenzene*," Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(3), 488–494, 1987.

[**Savage & Klein, 1988**] Savage, P.E., Klein, M.T., "*Asphaltene reaction pathways. 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin*," Industrial & Engineering Chemistry Research, 27(8), 1348–1356, 1988.

[**Schnongs, 2005**] Schnongs, P., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières lourdes*," IFP Energies nouvelles, Lyon, 2005. (Rapport de stage)

[**Stein & Brown, 1994**] Stein, S.E., Brown, R.L., "*Estimation of normal boiling points from group contributions*," Journal of Chemical Information and Modeling, 34(3), 581–587, 1994.

[**Verstraete et al., 2010**] Verstraete, J.J., Schnongs, P., Dulot, H., Hudebine, D., "*Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions*," Chemical Engineering Science, 65(1), 304–312, 2010.

[**Verstraete et al., 2011**] Verstraete, J.J., Guillaume, D., Roy Auberger, M., "*Catalytic hydrotreatment and hydroconversion: Fixed bed, moving bed, ebullated bed and entrained bed*" : Heavy Crude Oil - From Geology to Upgrading an Overview, A.-Y. Huc (Ed.), 1st ed., Editions Technip, Paris, 2011, Chap. 18.

[**Whitehurst et al., 1998**] Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I., "*Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds*," Advances in Catalysis, 42, 345–471, 1998.

[**Wiehe, 1994**] Wiehe, I.A., "*The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua*," Energy & Fuels, 8(3), 536–544, 1994.

Conclusions et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, une méthodologie innovante de modélisation cinétique des procédés de raffinage traitant les charges lourdes a été développée. Cette méthodologie modélise au niveau moléculaire à la fois la composition de la charge et les réactions mises en œuvre dans le procédé.

La composition de la charge est modélisée à travers un mélange de molécules dont les propriétés sont proches de celles de la charge. Ce mélange de molécules est généré par une méthode de reconstruction moléculaire dénommée "méthode de couplage RS/RME" (Chapitre III). Cette méthode de reconstruction à deux étapes résulte du couplage entre la méthode de reconstruction stochastique (RS) et la méthode de construction par maximisation d'entropie (RME). Dans la RS, les molécules sont créées à partir d'un ensemble des distributions de probabilité d'attributs moléculaires spécifiques de la charge du procédé. Ces distributions sont échantillonnées pour déterminer des blocs structuraux qui sont ensuite assemblés afin d'obtenir la structure des molécules. Dans la RME, les fractions molaires des molécules sont ajustées de manière à approcher les propriétés du mélange de celles de la charge. L'ajustement se fait par maximisation du critère de l'entropie de l'information.

Sur ce mélange de molécules représentant la charge, les principales réactions mises en œuvre dans le procédé sont ensuite simulées, événement par événement, par une approche de cinétique stochastique (Chapitre IV). Cette approche de simulation identifie, à chaque instant de temps, l'ensemble des réactions possibles et puis elle sélectionne celle à exécuter selon un critère de probabilité.

Pour développer la méthodologie, la thèse a été scindée en deux volets. Dans le premier, la méthode de couplage RS/RME, initialement développée par Hudebine pour la reconstruction de gazoles LCO, a été adaptée aux résidus sous vide (RSV). Cette adaptation s'est essentiellement faite sur la méthode de reconstruction stochastique. Pour cela (Chapitre VI), des blocs structuraux azotés et oxygénés, initialement intégrés à la procédure de génération de molécules par Schnongs et coll., ont été complètement repris et restructurés et un nouveau schéma de construction de molécules multi-noyaux a été mis au point dans ce travail. Les méthodes de calcul de propriétés, initialement développées pour les coupes gazoles, ont été intégralement revues pour les adapter aux molécules des coupes RSV, en particulier le calcul du point d'ébullition, tandis que des méthodes nouvelles, telles que l'analyse SARA et le carbone Conradson, ont été ajoutées.

Dans le cadre de cette thèse, deux variantes de la méthode de couplage RS/RME ont été proposées pour reconstruire le RSV. Dans la première variante, nommée méthode de couplage directe, la représentation moléculaire de chaque RSV est générée en utilisant consécutivement les deux étapes de la méthode de couplage. Autrement dit, pour un RSV

donné, la méthode RS construit d'abord un mélange spécifique de molécules, puis les fractions molaires des molécules sont ajustées à l'aide de la méthode RME afin d'affiner les propriétés du mélange. Dans la deuxième variante, nommée méthode de couplage indirect, le RSV est reconstruit en ajustant les fractions molaires d'une base de référence de molécules à l'aide de la méthode RME. Dans notre cas, cette base de référence est obtenue par assemblage d'un nombre restreint des mélanges de molécules de RSV qui ont été généré à l'aide de la méthode de RS. La création de cette base de référence ne se fait qu'une seule fois et réduit ainsi le nombre d'exécutions de l'étape de reconstruction stochastique qui est très consommatrice en temps de calcul. Une fois la base de référence disponible, la méthode de couplage indirect permet reconstruire rapidement un grand nombre de RSV dans un temps très inférieur à celui qui aurait été nécessaire pour la reconstruction de ces RSV par la méthode de couplage direct.

La méthode de couplage direct RS/RME a été validée par reconstruction stochastique de quatre RSV de différentes origines géographiques : Maya (Mexique) ; Oural (Russie) ; Buzurgan (Moyen Orient) et Athabasca (Canada). Les résultats obtenus montrent que les mélanges représentatifs des quatre RSV ont des propriétés très proches des données expérimentales, même pour les caractéristiques prédites. Pour valider la méthode de couplage indirect RS/RME, huit RSV ont été reconstruits (Oural, Maya, Buzurgan, Athabasca, Ardjuna, Djeno, Duri et Arab Medium). Les quatre premiers ont été utilisés pour générer la base de référence, tandis que les autres, avec des propriétés très différentes, ont été utilisés pour valider le concept. Les propriétés des mélanges représentatifs des huit coupes RSV ont montré un très bon accord avec les données expérimentales.

Dans le deuxième volet, un algorithme a été développé pour simuler les réactions mises en œuvre dans le procédé par l'approche de cinétique stochastique (*SSA - Stochastic Simulation Algorithm*) de Gillespie (Chapitre IV). L'algorithme développé dans notre méthodologie permet de simuler sept types de réaction : hydrogénation de cycles aromatiques ; déshydrogénation de cycles saturés ; hydrodésulfuration de thiophènes ; hydrodésulfuration de mercaptans et sulfures ; désalkylation de cycles ; ouverture de cycles naphténiques et craquage de paraffines. L'approche de cinétique stochastique étant fondée sur des événements discrets de molécules, la première étape, nommée discrétisation moléculaire, consiste à convertir le mélange de molécules généré par l'étape de reconstruction moléculaire en une population discrète de molécules. Pour simuler un procédé, l'algorithme identifie toutes les réactions possibles à partir de la structure de chaque molécule et estime la réactivité pour chaque réaction. Pour simplifier la gestion des réactivités du système, les réactions sont organisées sous forme de N + 1 distributions de réactivités, où les N premières distributions contiennent les réactivités des N molécules du

mélange, et où la dernière distribution contient la réactivité cumulative du système. Ces distributions sont également utilisées pour sélectionner les réactions à exécuter et à déterminer l'incrément de temps. La réactivité de chaque réaction est estimée soit à partir de corrélations de type QS/RC (pour les réactions d'hydrogénation / déshydrogénation), soit à partir de paramètres cinétiques ajustables (pour les autres types de réaction). Les corrélations QS/RC développées dans cette thèse ont été ajustées en utilisant les réactivités publiées par Korre et coll. **[Korre, 1994 ; Korre et al., 1994]** et la composition à l'équilibre de 21 composés (anthracène, phénanthrène, naphtalène, benzène et leurs dérivés hydrogénés) obtenue à partir des données thermochimiques du TRC.

Finalement, la méthodologie a été appliquée à deux procédés différents : l'hydrotraitement de gazoles *Light Cycle Oil* (LCO) et l'hydroconversion de RSV. Le premier cas d'application (Chapitre V) concernait la simulation de l'hydrotraitement de gazoles LCO ayant des caractéristiques moléculaires très différentes. La représentation moléculaire des gazoles a été générée à partir de la composition élémentaire (C, H, S), des signatures RMN ^{13}C, de la spectrométrie de masse et de la distillation simulée. La simulation des réactions a été effectuée à travers des réactions d'hydrogénation de cycles aromatiques, de déshydrogénation de cycles saturés et d'hydrodésulfuration de structures thiophéniques. Dans la thèse, l'application à ce procédé a été illustrée à l'aide de résultats expérimentaux pour deux gazoles. Les données expérimentales de l'effluent de l'hydrotraitement d'un premier gazole ont été utilisées pour caler les paramètres cinétiques (paramètres ajustables des QS/RC et constantes cinétiques). Pour ce gazole, les propriétés d'effluent du procédé sont très proches des données expérimentales, à la fois pour les propriétés globales (soufre, hydrogène, carbone aromatique) et pour les familles de spectrométrie de masse. Afin de valider l'approche, nous avons simulé l'hydrotraitement d'un deuxième gazole, dont la structure moléculaire est différente du gazole de calage, sans avoir utilisé ses données expérimentales pour ajuster les paramètres cinétiques. La prédiction des propriétés, à la fois globales et moléculaires, de l'effluent montre un très bon accord avec les données expérimentales. Cela est d'autant plus remarquable que le deuxième gazole a un ratio BT / DBT et SAT / MONO inversé par rapport au gazole de calage. Ces résultats montrent donc le vrai potentiel de la méthodologie proposée dans cette thèse : elle permet de prédire correctement les performances des procédés pour des charges ayant des propriétés significativement différentes, ce qui reste toujours problématique dans le cas des modèles classiques de regroupement.

Le deuxième cas d'application (Chapitre VI) concernait la simulation de l'hydroconversion d'un RSV Athabasca. Le RSV a été reconstruit à partir de l'analyse

élémentaire, de la masse molaire moyenne, de l'analyse SARA et de la RMN ^{13}C en utilisant la méthode de couplage direct RS/RME. Les transformations mises en œuvre dans le procédé ont été représentées par des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation des structures cycliques, d'hydrodésulfuration, de désalkylation de cycles et d'ouverture de cycles naphténiques. Pour les RSV, dont la structure moléculaire est nettement plus complexe que celle des gazoles LCO, la charge a été bien reconstruite, comme décrit précédemment, et sa conversion est correctement reproduite lors des simulations stochastiques. La prédiction des rendements en coupes légères et la performance en désulfuration sont moins précis. Après confrontation de la composition simulée des coupes essence, kérosène et gazole aux résultats expérimentaux, différentes causes ont été identifiées. Premièrement, les résultats obtenus suggèrent que les analyses du RSV ne sont pas suffisantes pour élaborer une représentation moléculaire adéquate pour cette coupe, ce qui conduit à des écarts de prédiction pour certaines performances. Cependant, ces résultats ont clairement montré que les analyses de l'effluent du procédé peuvent fournir des informations considérables sur le RSV ce qui pourra conduire à une amélioration de la représentativité du mélange de molécules du RSV. Une deuxième origine des écarts peut être le nombre réduit de classes de réactions prises en compte dans les simulations.

Les modifications nécessaires pour améliorer la méthodologie, tellles que l'inclusion de nouvelles réactions ou l'utilisation de données analytiques de l'effluent dans la reconstruction de la charge, n'ont pas pu être effectuée par manque de temps. Néanmoins, il est important de remarquer que la méthodologie telle qu'elle est aujourd'hui permet de générer des mélanges de molécules dont les propriétés sont très proches de celles des données analytiques disponibles pour le RSV, ainsi que de simuler par l'approche de cinétique stochastique les principales réactions mises en œuvre dans les procédés de raffinage. Même si les résultats obtenus dans la prédiction de l'hydroconversion de RSV ne sont pas parfaits, cette thèse a permis de mettre au point la méthodologie sur les gazoles LCO et de bien débroussailler le terrain pour le développement de la méthodologie de modélisation cinétique à l'échelle moléculaire des procédés de raffinage traitant les charges lourdes en mettant en place les algorithmes de reconstruction moléculaire des RSV et de simulation de transformations mises en œuvre dans le procédé.

En conclusion, la méthodologie proposée modélise les charges et les réactions mises en œuvre dans les procédés de raffinage à l'échelle moléculaire ce qui nous apporte des avantages par rapport aux modèles de regroupement. Premièrement, on peut garder des informations moléculaires du mélange réactif au cours des réactions ce qui permet, entre autre, de prédire des propriétés qui ne sont pas accessibles par voie analytique ou par les

modèles de regroupement. En effet, les approches moléculaires permettent non seulement de suivre les évolutions des teneurs des différentes familles et coupes pétrolières, mais également leurs propriétés. Deuxièmement, la méthodologie est capable de s'adapter à des changements importants de propriétés de la charge et est donc de ce fait plus flexible que les modèles classiques. Troisièmement, le réseau cinétique du procédé est généré à la volée ce qui permet non seulement de prendre en compte des milliers de voies réactionnelles, mais aussi de distinguer la réactivité des isomères. Finalement, quand on souhaite simuler des enchaînements de différents procédés, la représentation des charges et des effluents au niveau moléculaire permet d'affranchir des problèmes d'interfaçage rencontrés pour les modèles de regroupement. Pour toutes ces raisons, la méthodologie proposée rend ce type de modèles plus robustes et plus adaptables que les modèles de regroupement.

En perspective de ce travail, plusieurs propositions ont été faites dans l'optique d'améliorer la méthodologie :

- <u>Intégration des analyses de l'effluent du procédé dans l'étape de reconstruction moléculaire :</u> L'application à l'hydroconversion de coupes RSV a montré que les analyses du RSV ne fournissent pas assez de détails moléculaires pour générer une représentation adéquate de ces coupes. Cette faiblesse peut néanmoins être compensée par l'intégration des analyses de l'effluent du procédé car elles contiennent en effet des informations supplémentaires sur la charge dont elles sont issues. Cela pourra se faire de deux manières différentes. La première voie consiste à introduire des contraintes basées sur les analyses de l'effluent dans le processus de construction de molécules. Par exemple, l'application à l'hydroconversion de RSV Athabasca a montré que le 30% des composés soufrés sont sous forme non-hétérocyclique. Cette information pourra être utilisée sous forme de contrainte pour empêcher la génération d'un mélange de molécules contenant plus de 30% des soufrés sous forme non-thiophénique. La deuxième voie consiste à utiliser une fonction objectif qui contient les analyses de la charge et de l'effluent. Pour cela, l'étape de reconstruction moléculaire et de simulation cinétique doivent être exécutée séquentiellement sans optimiser les paramètres de reconstruction moléculaire entre les deux étapes, comme effectué aujourd'hui. En effet, dans cette approche, un mélange de molécules représentatif de la charge sera généré et ensuite soumis à la simulation de réactions. A la fin de la simulation, on aura les propriétés de l'effluent et de la charge qui seront comparées aux données expérimentales par une fonction

objectif unique. La fonction objectif pourra être minimisé en modifiant simultanément les paramètres de la reconstruction stochastique (distributions et fraction molaires) et les paramètres cinétiques. Neurock**[Neurock, 1992]** a appliqué ce concept pour la pyrolyse des asphaltènes et des résidus.

- Amélioration de la méthode de reconstruction stochastique : La principale amélioration concerne l'optimisation des paramètres des distributions. L'étude de reproductibilité (Chapitre VI) a montré que les propriétés du mélange reconstruit ne sont pas sensibles à la variation de certains paramètres des distributions d'attributs moléculaires, soit à cause des corrélations entre paramètres (manque de données analytiques moléculaires), soit parce que l'optimiseur ne trouve pas le même optimum global. Une solution envisageable serait de formuler de nouveaux schémas de construction de molécules qui permettront de réduire le nombre de paramètres. L'autre amélioration concerne l'efficacité de la méthode d'optimisation. Les algorithmes génétiques permettent de parcourir une grande partie de l'espace des solutions, mais le temps de calcul correspondant est actuellement non négligeable (environ 12h), même en se limitant à des individus composés des 5000 molécules. Une combinaison de l'algorithme génétique avec une méthode simplex pourra éventuellement augmenter efficacité de l'optimisation des paramètres. Une voie alternative et plus ambitieuse consiste à paralléliser l'algorithme génétique afin de pouvoir faire l'optimisation à l'aide d'individus contenant un plus grand nombre de molécules permettant ainsi de réduire le bruit stochastique sur la fonction objectif.
- Amélioration de la méthode de reconstruction par maximisation d'entropie : Cette méthode ne nécessite pas beaucoup d'améliorations supplémentaires car celle-ci semble déjà être très performante. Néanmoins, le critère peut conduire dans certains cas à une distorsion très importante de la distribution des fractions molaires à cause de la forme du critère entropique. Dans ce cas, il est possible d'éliminer les composés ayant des fractions molaires en dessous d'un certain seuil et de relancer une reconstruction par maximisation d'entropie. Une alternative consiste à tester d'autres critères, tel que le $x_i\sqrt{x_i}$ ou x_i^n. Il serait également utile de pouvoir intégrer directement dans la fonction objectif des analyses obtenues sur des fractions de la coupe à représenter, comme par exemple les analyses RMN ou analyses élémentaires des fractions SARA. Un autre point d'amélioration concerne les contraintes analytiques qui, pour le moment, sont exclusivement utilisées sous forme

d'équations linéaires. L'utilisation de contraintes non-linéaires pourrait également être testée ultérieurement.

- Amélioration de l'étape de simulation cinétique : Les réactions prises en compte dans l'étape de simulation cinétique ne sont pas suffisantes pour représenter correctement la cinétique du procédé de conversion de coupes lourdes. Il est donc nécessaire de prendre en compte de nouvelles réactions telle que l'ouverture de cycles alkylés et l'hydrodésazotation de pyridines et pyroles. De plus, il sera nécessaire d'améliorer les corrélations QS/RC d'estimation des réactivités des réactions d'hydrogénation/déshydrogénation de cycles et également d'intégrer le même type de corrélations pour les autres réactions. Dans la littérature, on peut trouver des corrélations QS/RC pour les réactions de désalkylation **[Mochida & Yoneda, 1967a, 1967b, 1967c]** et d'ouverture de cycle **[Korre & Klein, 1996]** ainsi que des méthodes de contributions pour les réactions d'HDS **[Froment et al., 1994 ; Vanrysselberghe & Froment, 1998]**.
- Représentation de la structure des molécules : Actuellement la structure des molécules est décrite à partir un tableau de connexion à trois niveaux de détails différents (cf. Annexe A). Cette représentation détaillée est très pratique pour le calcul de propriétés, mais inadéquate pour la simulation de réactions car elle nécessite d'une quantité importante de mémoire vive. Il est donc nécessaire d'implémenter un système de représentation de molécules qui soit adapté aux deux cas. Une possibilité serait d'utiliser un système hybride entre la méthode utilisée aujourd'hui et une représentation sous forme de chaînes alphanumériques, comme le SMILES **[Weininger, 1988 ; Weininger et al., 1989]** et InCHI **[McNaught, 2006]**. La structure des molécules serait stockée sous forme de chaînes alphanumériques, à l'exception du moment de calculer les propriétés où la structure de la molécule serait temporairement convertie dans un tableau de connexion. Une autre solution consiste à utiliser un système dynamique de vecteurs, comme celle utilisée dans le logiciel Open Babel **[O'Boyle et al., 2011]**. Chaque atome et chaque liaison sera représenté sous forme de vecteurs qui seront reliés par pointeurs. Lorsqu'une réaction a lieu, la transformation de la molécule se fait par élimination ou déplacements des pointeurs sans que le nombre de vecteurs augmente. Ce système permet donc de simuler les réactions sans augmenter la mémoire vive nécessaire à l'exécution du simulateur.
- Calcul de propriétés de molécules : Il est nécessaire d'améliorer le calcul des propriétés des molécules, notamment le point d'ébullition. Même si la méthode

utilisée aujourd'hui a été grandement améliorée, on remarque qu'elle tend à surestimer le point d'ébullition des plus grandes molécules. Il est donc nécessaire soit d'améliorer la méthode utilisée aujourd'hui, soit de trouver une nouvelle méthode qui soit plus précise.

- Application à d'autres procédés de raffinage : La méthodologie doit être validée par simulation d'autres procédés de raffinage, comme l'hydrocraquage, le craquage catalytique et l'hydrotraitement des distillats sous vides et de résidus (atmosphériques ou sous vide).
- Extension à d'autres charges et procédés : Cette méthodologie a été développé dans le cadre des procédés de raffinage. Cependant, cette méthodologie peut être appliquée à d'autres procédés dont la caractérisation analytique de la charge est très limitée et le schéma réactionnel est très complexe, comme les procédés de conversion de la biomasse ou la liquéfaction du charbon.

Références

[Froment et al., 1994] *Froment, G.F., Depauw, G.A., Vanrysselberghe, V., "Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions," Industrial & Engineering Chemistry Research, 33(12), 2975–2988, 1994.*

[Korre & Klein, 1996] Korre, S.C., Klein, M.T., "*Development of temperature-independent quantitative structure/reactivity relationships for metal-and acid-catalyzed reactions*," Catalysis Today, 31(1-2), 79–91, 1996.

[Korre et al., 1994] Korre, S.C., Neurock, M., Klein, M.T., Quann, R.J., "*Hydrogenation of polynuclear aromatic hydrocarbons. 2. Quantitative structure/reactivity correlations*," Chemical Engineering Science, 49(24A), 4191–4210, 1994.

[Korre , 1994] Korre, S.C., "*Quantitative structure / Reactivity correlations as a reaction engineering tool: Applications to hydrocracking of polynuclear aromatics,*" thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1994.

[McNaught, 2006] McNaught, A., "*The IUPAC International Chemical Identifier: InChI - A new standard for molecular informatics*," Chemical International, 28(6), 12–15, 2006.

[Mochida & Yoneda, 1967a] Mochida, I., Yoneda, Y., "*Linear free energy relationships in heterogeneous catalysis: I. Dealkylation of alkylbenzenes on cracking catalysts*," Journal of Catalysis, 7(2), 386–392, 1967.

[Mochida & Yoneda, 1967b] Mochida, I., Yoneda, Y., "*Linear free energy relationships in heterogeneous catalysis: II. Dealkylation and isomerization reactions on various solid acid catalysts*," Journal of Catalysis, 7, 393–396, 1967.

[Mochida & Yoneda, 1967c] Mochida, I., Yoneda, Y., "*Linear Free Energy Relationships in heterogeneous catalysis:: III. Temperature effects in dealkylation of alkylbenzenes on the cracking catalysts*," Journal of Catalysis, 8, 223–230, 1967.

[Neurock, 1992] Neurock, M., "*A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems*," thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1992.

[O'Boyle et al., 2011] O'Boyle, N.M., Banck, M., James, C. a, Morley, C., Vandermeersch, T., Hutchison, G.R., "*Open Babel: An open chemical toolbox*.," Journal of cheminformatics, 3(1), 33, 2011.

[Vanrysselberghe & Froment, 1998] Vanrysselberghe, V., Froment, G.F., "*Kinetic Modeling of Hydrodesulfurization of Oil Fractions: Light Cycle Oil*," Industrial & Engineering Chemistry Research, 37(11), 4231–4240, 1998

[Weininger et al., 1989] Weininger, D., Weininger, A., Weininger, J.L., "*SMILES. 2. Algorithm for generation of unique SMILES notation*," Journal of Chemical Information and Modeling, 29(2), 97–101, 1989.

[Weininger, 1988] Weininger, D., "*SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules*," Journal of Chemical Information and Modeling, 28(1), 31–36, 1988.

Références bibliographiques

[Adam et al., 2007a] Adam, F., Bertoncini, F., Thiébaut, D., Ensnault, S., Espinat, D., Hennion, M.-C., *"Towards Comprehensive Hydrocarbons Analysis of Middle Distillates by LC–GC×GC",* Journal of Chromatographic Science, 45, 643–649, 2007.

[Adam et al., 2007b] Adam, F., Bertoncini, F., Brodusch, N., Durand, E., Thiébaut, D., … Hennion, M.-C., *"New benchmark for basic and neutral nitrogen compounds speciation in middle distillates using comprehensive two-dimensional gas chromatography",* Journal of chromatography. A, 1148(1), 55–64, 2007.

[Adam, 2010] Adam, F., *"Recherche de sélectivité pour l'analyse moléculaire des distillats moyens par chromatographie multidimensionnelle",* thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, 2010.

[Ahmad et al., 2011] Ahmad, M.I., Zhang, N., Jobson, M., *"Molecular components-based representation of petroleum fractions",* Chemical Engineering Research and Design, 89(4), 410–420, 2011.

[Alazard-Toux, 2011] Alazard-Toux, N., *"Hevy Crude oils in the perspective of world oil demand"*, Heavy Crude Oil - From Geology to Upgrading an Overview, A.Y. Huc (Ed.), 1st ed., Editions Technip, Paris, 2011, Chap. 1.

[Ali et al., 1990] Ali, L.H., Al-Ghannam, K.A., Al-Rawi, J.M., *"Chemical structure of asphaltenes in heavy crude oils investigated by n.m.r.",* Fuel, 69(4), 519–521, 1990.

[Ali et al., 2006] Ali, F.A., Ghaloum, N., Hauser, A., *"Structure Representation of Asphaltene GPC Fractions Derived from Kuwaiti Residual Oils",* Energy & Fuels, 20(1), 231–238, 2006.

[Allen & Liguras, 1991] Allen, D.T., Liguras, D.K., *"Structural models of catalytic cracking chemistry: A case study of a group contribution approach to lumped kinetic modeling"*, Chemical Reactions in Complex Mixtures: The Mobil Workshop, A.M. Sapre, F.J. Krambeck (Eds.), 1st ed., Springer, 1991, 101–125.

[Allen, 1991] Allen, D.T., *"Structural models of catalytic cracking chemistry"*, Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures, G. Astarita, S.I. Sandler (Eds.), 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 1991, 163-180.

[Altgelt & Boduszynski, 1994] Altgelt, K.H., Boduszynski, M.M., *"Complementary characterization method"* , Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions, Marcel Dekker, Inc, New York, 1994, 365–393, Chap. 9.

[Ancheyta-Juárez et al., 1999] Ancheyta-Juárez, J., López-Isunza, F., Aguilar-Rodríguez, E., *"5-Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking",* Applied Catalysis A: General, 177(2), 227–235, 1999.

[API 2B2.1] *"API procedure 2B2.1 for estimating the molecular weight of a petroleum fraction",* API Technical Handbook, 1987.

[Artok et al., 1999] Artok, L., Su, Y., Hirose, Y., Hosokawa, M., Murata, S., Nomura, M., *"Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene",* Energy & Fuels, 13(2), 287–296, 1999.

[ASTM D1160] "*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure",* Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1217] *"Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bingham Pycnometer",* Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1218] *"Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids",* Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1250] *"Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1266] *"Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D129] *"Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General High Pressure Decomposition Device Method)"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1298] *"Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1552] *"Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High Temperature Method)",* Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D1747] *"Standard Test Method for Refractive Index of Viscous Materials"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2006] *"Method of Test for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils by the Precipitation Method (Withdrawn 1975)"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2007] *"Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum Derived Oils by the Clay Gel Absorption Chromatographic Method"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2425] *"Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2549] *"Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High Boiling Oils by Elution Chromatography"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2622] *"Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X ray Fluorescence Spectrometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2786] *"Standard Test Method for Hydrocarbon Types Analysis of Gas Oil Saturates Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2789] *"Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D287] *"Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D2892] *"Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15 Theoretical Plate Column)"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3120] *"Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3228] *"Standard Test Method for Total Nitrogen in Lubricating Oils and Fuel Oils by Modified Kjeldahl Method"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3239] *"Standard Test Method for Aromatic Types Analysis of Gas Oil Aromatic Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3246] *"Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Gas by Oxidative Microcoulometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3279] *"Standard Test Method for n Heptane Insolubles"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D3701] *"Standard Test Method for Hydrogen Content of Aviation Turbine Fuels by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4045] *"Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry",* Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4052] *"Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4124] *"Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4629] *"Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D4808] *"Standard Test Methods for Hydrogen Content of Light Distillates, Middle Distillates, Gas Oils, and Residua by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5002] *"Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5236] *"Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5291] *"Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5307] *"Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5708] *"Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5762] *"Standard Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat Inlet Chemiluminescence"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D5863] *"Standard Test Methods for Determination of Nickel , Vanadium , Iron , and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D6300] *"Standard Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D6334] *"Standard Test Method for Sulfur in Gasoline by Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D6352] *"Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D6445] *"Standard Test Method for Sulfur in Gasoline by Energy Dispersive X ray Fluorescence Spectrometry"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D6730] *"Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100–Metre Capillary (with Precolumn) High Resolution Gas"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D7213] *"Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in the Boiling Range from 100 to 615°C by Gas Chromatography"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D86] *"Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[ASTM D893] *"Standard Test Method for Insolubles in Used Lubricating Oils"*, Annual Book of ASTM standards, 2007.

[Aye & Zhang, 2005] Aye, M.M.S., Zhang, N., *"A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information"*, Chemical Engineering Science, 60(23), 6702–6717, 2005.

[Bailleux, 2003] Bailleux, G., *"Extension d'un code de reconstruction moleculaire de coupes petrolieres"*, IFP Energies nouvelles, Lyon, 2003.

[Baltanas & Froment, 1985] Baltanas, M.A., Froment, G.F., *"Computer generation of reaction networks and calculation of product distributions in the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on Pt-containing bifunctional catalysts"*, Computers & Chemical Engineering, 9(1), 71–81, 1985.

[Baltanas et al., 1989] Baltanas, M.A., Van Raemdonck, K.K., Froment, G.F., Mohedas, S.R., *"Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and hydrocracking on noble metal-loaded faujasites. 1. Rate parameters for hydroisomerization"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 28(7), 899–910, 1989.

[Beirnaert et al., 2001] Beirnaert, H.C., Alleman, J.R., Marin, G.B., *"A Fundamental Kinetic Model for the Catalytic Cracking of Alkanes on a USY Zeolite in the Presence of Coke Formation"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 40(5), 1337–1347, 2001.

[Bennett, 2009] Bennett, C.A., *"User-controlled Kinetic Network Generation with INGen"*, thèse de doctorat de l'Graduate School-New Brunswick Rutgers, New Jersey (USA), 2009.

[Benson et al., 1969] Benson, S.W., Cruickshank, F.R., Golden, D.M., Haugen, G.R., O'Neal, H.E., Walsh, R., *"Additivity rules for the estimation of thermochemical properties"*, Chemical Reviews, 69(3), 279–324, 1969.

[Biggs et al., 1985] Biggs, W.R., Fetzer, J.C., Brown, R.J., Reynolds, J.G., *"Characterization of vanadium compounds in selected crudes I. Porphyrin and non-porphyrin separation"*, Liquid Fuels Technology, 3(4), 397–421, 1985.

[Boduszynski, 1987] Boduszynski, M.M., *"Composition of heavy petroleums. 1. Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400.degree.F (760.degree.C)"*, Energy & Fuels, 1(1), 2–11, 1987.

[Boduszynski, 1988] Boduszynski, M.M., *"Composition of heavy petroleums. 2. Molecular characterization"*, Energy & Fuels, 2(5), 597–613, 1988.

[Boek et al., 2009] Boek, E.S., Yakovlev, D.S., Headen, T.F., *"Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation"*, Energy & Fuels, 23(3), 1209–1219, 2009.

[Boukir et al., 1998] Boukir, A., Guiliano, M., Doumenq, P., El Hallaoui, A., Mille, G., *"Caractérisation structurale d'asphaltènes pétroliers par spectroscopie infrarouge (IRTF). Application à la photo-oxydation"*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, 1(10), 597–602, 1998.

[BP Statistical Review, 2012] *"BP Statistical review of world energy"*, 2012, Disponible sur : http://www.bp.com/statisticalreview.

[Brandt et al., 1995] Brandt, H.C.A., Hendriks, E.M., Michels, M.A.J., Visser, F., *"Thermodynamic Modeling of Asphaltene Stacking"*, The Journal of Physical Chemistry, 99(26), 10430–10432, 1995.

[Broadbelt et al., 1994] Broadbelt, L.J., Stark, S.M., Klein, M.T., *"Computer Generated Pyrolysis Modeling: On-the-Fly Generation of Species, Reactions, and Rates"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 33(4), 790–799, 1994.

[Burkhardt et al., 2002] Burkhardt, T., Verstraete, J.J., Galtier, P., Kraume, M., *"Residence time distributions with a radiotracer in a hydrotreating pilot plant: Upflow versus downflow operation"*, Chemical Engineering Science,57, 1859-1866, 2002.

[Campbell et al., 2009] Campbell, D.M., Bennett, C.A., Hou, Z., Klein, M.T., *"Attribute-Based Modeling of Resid Structure and Reaction"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(4), 1683–1693, 2009.

[Campbell, 1998] Campbell, D.M., *"Stochastic modeling of structure and reaction in hydrocarbon conversion"*, thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1998.

[Cao et al., 2004] Cao, Y., Li, H., Petzold, L.R., *"Efficient formulation of the stochastic simulation algorithm for chemically reacting systems"*, The Journal of chemical physics, 121(9), 4059–67, 2004.

[Cao et al., 2006] Cao, Y., Gillespie, D.T., Petzold, L.R., *"Efficient step size selection for the tau-leaping simulation method"*, The Journal of chemical physics, 124(4), 044109, 2006.

[Characterization and properties of petroleum fractions, 2005] Riazi, M.R., *"Characterization and properties of petroleum fractions"*, 2005.

[Charon-Revellin et al., 2011] Charon-Revellin, N., Dulot, H., López-García, C., Jose, J., *"Kinetic Modeling of Vacuum Gas Oil Hydrotreatment using a Molecular Reconstruction Approach"*, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 479–490, 2011.

[Charon-Revellin, 2006] Charon-Revellin, N., *"Modélisation cinétique de l'hydrotraitement des distillats sous vide"*, thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2006.

[Choudhury et al., 2010] Choudhury, I.R., Thybaut, J.W., Balasubramanian, P., Denayer, J.F., Martens, J.A., Marin, G.B., *"Synergy between shape selective and non-shape selective bifunctional zeolites modelled via the Single-Event MicroKinetic (SEMK) methodology"*, Chemical Engineering Science, 65(1), 174–178, 2010.

[Christensen et al., 1999] Christensen, G., Apelian, M.R., Hickey, K.J., Jaffe, S.B., *"Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality"*, Chemical Engineering Science, 54(13-14), 2753-2764, 1999.

[Clymans & Froment, 1984] Clymans, P.J., Froment, G.F., *"Computer-generation of reaction paths and rate equations in the thermal cracking of normal and branched paraffins"*, Computers & Chemical Engineering, 8(2), 137–142, 1984.

[Cochegrue et al., 2011] Cochegrue, H., Gauthier, P., Verstraete, J.J., Surla, K., Guillaume, D., … Barbier, J., *"Reduction of Single Event Kinetic Models by Rigorous Relumping: Application to Catalytic Reforming"*, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 367–397, 2011.

[Corma et al., 2005] Corma, A., Melo, F. V., Sauvanaud, L., *"Kinetic and decay cracking model for a MicroDowner unit"*, Applied Catalysis A: General, 287(1), 34–46, 2005.

[Coustet, 2003] Coustet, C., *"Caractérisation du comportement rhéologique des bruts lourds en vue de l'optimisation de leur transport"*, thèse de doctorat de l'université de Bretagne Occidentale, Brest, 2003.

[Danial-Fortain et al., 2010] Danial-Fortain, P., Gauthier, T., Merdrignac, I., Budzinski, H., *"Reactivity study of Athabasca vacuum residue in hydroconversion conditions"*, Catalysis Today, 150(3-4), 255–263, 2010.

[Danial-fortain, 2010] Danial-fortain, P., *"Étude de la réactivité des résidus pétroliers en hydroconversion"*, thèse de doctorat de l'université Bordeaux 1, Bordeaux, 2010.

[Dantzig, 1951] Dantzig, G.B., *"Maximization of a linear function of variables subject to linear inequalities"*, Activity Analysis of Production and Allocation, T.C. Koopmans (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951, 339–347, Chap. 21.

[Dewachtere et al., 1999] Dewachtere, N. V., Santaella, F., Froment, G.F., *"Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil"*, Chemical Engineering Science, 54(15-16), 3653–3660, 1999.

[Dutriez et al., 2010a] Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., Borras, J., Hennion, M.-C., *"Advances in Quantitative Analysis of Heavy Petroleum Fractions by Liquid Chromatography−High-Temperature Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Breakthrough for Conversion Processes"*, Energy & Fuels, 24(8), 4430–4438, 2010.

[Dutriez et al., 2010b] Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., Bertoncini, F., Hennion, M.-C., *"Extended characterization of a vacuum gas oil by offline LC-high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography"*, Journal of separation science, 33(12), 1787–96, 2010.

[Dutriez et al., 2011] Dutriez, T., Borras, J., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., … Hennion, M.-C., *"Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography"*, Journal of chromatography. A, 1218(21), 3190–9, 2011.

[Dutriez, 2010] Dutriez, T., *"Chromatographie multidimensionnelle : vers une caractérisation moléculaire étendue des charges type distillat sous vide et la compréhension de leur réactivité à l'hydrotraitement"*, thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, 2010.

[EIA, 2011] *"Percentages of Total Imported Crude Oil by API Gravity"*, 2011, Disponible sur : http://www.eia.gov/dnav/pet/pet_pri_ipct_k_m.htm.

[Eyssautier et al., 2011] Eyssautier, J., Levitz, P., Espinat, D., Jestin, J., Gummel, J., … Barré, L., *"Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and X-ray scattering"*, The journal of physical chemistry. B, 115(21), 6827–37, 2011.

[Eyssautier et al., 2012] Eyssautier, J., Frot, D., Barré, L., *"Structure and dynamic properties of colloidal asphaltene aggregates"*, Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 28(33), 11997–2004, 2012.

[Faulon & Carbonell, 2010] Faulon, J.-L., Carbonell, P., *Reaction network generation : Handbook of Chemoinformatics Algorithms*, CRC Press, 2010, 317–343.

[Faulon & Sault, 2001] Faulon, J.-L., Sault, A.G., *"Stochastic Generator of Chemical Structure. 3. Reaction Network Generation"*, Journal of Chemical Information and Modeling, 41(4), 894–908, 2001.

[Faulon et al., 1990] Faulon, J.-L., Vandenbroucke, M., Drappier, J.M., Behar, F., Romero, M., *"Modélisation des structures chimiques des macromolécules sédimentaires : le logiciel XMOL Software"*, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 45(2), 161-180, 1990.

[Faulon, 1991] Faulon, J.-L., *"Prediction, elucidation et modelisation moleculaire: Algorithmes et applications en geochimie"*, thèse de doctorat de l'école nationale superieure des mines, Paris, 1991.

[Faulon, 1994] Faulon, J.-L., *"Stochastic Generator of Chemical Structure. 1. Application to the Structure Elucidation of Large Molecules"*, Journal of Chemical Information and Modeling, 34(5), 1204–1218, 1994.

[Feiyue & Huixin, 2012] Feiyue, W., Huixin, W., *"The Establishment of a Lumped Kinetic Model for FDFCC"*, Petroleum Science and Technology, 30(10), 1031–1039, 2012.

[Feng et al., 1993] Feng, W., Vynckier, E., Froment, G.F., *"Single event kinetics of catalytic cracking"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(12), 2997–3005, 1993.

[Ferreira et al., 2010] Ferreira, C., Marques, J., Tayakout-Fayolle, M., Guibard, I., Lemos, F., … Ramôa Ribeiro, F., *"Modeling residue hydrotreating"*, Chemical Engineering Science, 65(1), 322–329, 2010.

[Fischer & Fischer, 1974] Fischer, I., Fischer, P., *"Analysis of high-boiling petroleum streams by high-resolution mass spectrometry"*, Talanta, 21(8), 867–875, 1974.

[Froment et al., 1994] Froment, G.F., Depauw, G.A., Vanrysselberghe, V., *"Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 33(12), 2975–2988, 1994.

[Froment, 2005] Froment, G.F., *"Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes"*, Catalysis Reviews, 47(1), 83–124, 2005.

[Gabelle, 2006] Gabelle, J.-C., *"Reconstruction Moleculaire de coupes pétrolières"*, IFP Energies nouvelles Lyon, 2006. (Rapport de stage)

[Gauthier et al., 2008] Gauthier, T., Danial-Fortain, P., Merdrignac, I., Guibard, I., Quoineaud, A.-A., *"Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues"*, Catalysis Today, 130(2-4), 429–438, 2008.

[Gibson & Bruck, 2000] Gibson, M.A., Bruck, J., *"Efficient Exact Stochastic Simulation of Chemical Systems with Many Species and Many Channels"*, The Journal of Physical Chemistry A, 104(9), 1876–1889, 2000.

[Gillespie, 1976] Gillespie, D.T., *"A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions",* Journal of Computational Physics, 22(4), 403–434, 1976.

[Gillespie, 1992] Gillespie, D.T., *"A rigorous derivation of the chemical master equation"*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 188(1-3), 404–425, 1992.

[Gillespie, 2007] Gillespie, D.T., *"Stochastic simulation of chemical kinetics"*, Annual review of physical chemistry, 58, 35–55, 2007.

[Girgis & Gates, 1991] Girgis, M.J., Gates, B.C., *"Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 30, 2021–2058, 1991.

[Gomez-Prado et al., 2008] Gomez-Prado, J., Zhang, N., Theodoropoulos, C., *"Characterisation of heavy petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation"*, Energy, 33(6), 974-987, 2008.

[Goossens, 1996] Goossens, A.G., *"Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fractions"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 35(3), 985–988, 1996.

[Gorbaty & Kelemen, 2001] Gorbaty, M.L., Kelemen, S.R., *"Characterization and reactivity of organically bound sulfur and nitrogen fossil fuels"*, Fuel Processing Technology, 71(1-3), 71–78, 2001.

[Goulon et al., 1984] Goulon, J., Retournard, A., Friant, P., Goulon-Ginet, C., Berthe, C., … Neff, B., *"Structural characterization by X-ray absorption spectroscopy (EXAFS/XANES) of the vanadium chemical environment in Boscan asphaltenes"*, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (6), 1095, 1984.

[Gray, 1990] Gray, M.R., *"Lumped kinetics of structural groups: hydrotreating of heavy distillate"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29(4), 505–512, 1990.

[Gray, 2003] Gray, M.R., *"Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and Coking Behavior"*, Energy & Fuels, 17(6), 1566–1569, 2003.

[Groenzin & Mullins, 2000] Groenzin, H., Mullins, O.C., *"Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources"*, Energy & Fuels, 14(3), 677–684, 2000.

[Guillaume et al., 2003] Guillaume, D., Surla, K., Galtier, P., *"From single events theory to molecular kinetics—application to industrial process modelling"*, Chemical Engineering Science, 58(21), 4861–4869, 2003.

[Guillaume et al., 2011] Guillaume, D., Valéry, E., Verstraete, J.J., Surla, K., Galtier, P., Schweich, D., *"Single Event Kinetic Modelling without Explicit Generation of Large Networks: Application to Hydrocracking of Long Paraffins"*, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 399–422, 2011.

[Guillaume, 2006] Guillaume, D., *"Network Generation of Oligomerization Reactions: Principles"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(13), 4554–4557, 2006.

[Hammett, 1937] Hammett, L.P., *"The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives"*, Journal of the American Chemical Society, 59(1), 96–103, 1937.

[Haseltine & Rawlings, 2002] Haseltine, E.L., Rawlings, J.B., *"Approximate simulation of coupled fast and slow reactions for stochastic chemical kinetics"*, The Journal of Chemical Physics, 117(15), 6959, 2002.

[Haseltine & Rawlings, 2005] Haseltine, E.L., Rawlings, J.B., *"On the origins of approximations for stochastic chemical kinetics"*, The Journal of chemical physics, 123(16), 164115, 2005.

[Haseltine, 2005] Haseltine, E.L., *"Systems analysis of stochastic and population balance models for chemically reacting systems"*, thèse de doctorat de l'university of Wisconsin-Madison, Madison (USA), 2005.

[Haulle, 2002] Haulle, F.X., *"Modélisation cinétique de l'hydrotraitement en lit fixe des résidus pétrolièrs : Etude de la réactivité des composés soufrés"*, thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2002.

[Hillewaert et al., 1988] Hillewaert, L.P., Dierickx, J.L., Froment, G.F., *"Computer generation of reaction schemes and rate equations for thermal cracking"*, AIChE Journal, 34(1), 17–24, 1988.

[Hirsch & Altgelt, 1970] Hirsch, E., Altgelt, K.H., *"Integrated structural analysis. Method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends"*, Analytical Chemistry, 42(12), 1330–1339, 1970.

[HPI Crude Assay, 2010] HCAMS - Haverly Systems, *"HPI Crude Assay"*, 2010.

[Hu et al., 2002] Hu, S., Towler, G., Zhu, F.X.X., *"Combine Molecular Modeling with Optimization to Stretch Refinery Operation"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(4), 825–841, 2002.

[Hudebine & Verstraete, 2004] Hudebine, D., Verstraete, J.J., *"Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses"*, Chemical Engineering Science, 59(22-23), 4755–4763, 2004.

[Hudebine & Verstraete, 2011] Hudebine, D., Verstraete, J.J., *"Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines"*, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 437–460, 2011.

[Hudebine et al., 2009] Hudebine, D., Verstraete, J.J., Chapus, T., *"Statistical Reconstruction of Gas Oil Cuts"*, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 461–477, 2009.

[Hudebine et al., 2011] Hudebine, D., Verstraete, J.J., Chapus, T., *"Statistical Reconstruction of Gas Oil Cuts"*, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(3), 461–477, 2011.

[Hudebine, 2003] Hudebine, D., *"Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières"*, thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2003.

[IP 346] *"Determination of polycyclic aromatics (PCA) in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions - Dimethyl sulphoxide extraction refractive index method"*, Standard Methods for the Analysis & Testing of Petroleum and Related Products, and British Standard 2000 Parts, 2011.

[Jacob et al., 1976] Jacob, S.M., Gross, B., Voltz, S.E., Weekman, V.W., *"A lumping and reaction scheme for catalytic cracking"*, AIChE Journal, 22(4), 701–713, 1976.

[Jacob et al., 1998] Jacob, S.M., Quann, R.J., Sanchez, E., Wells, M.E., *"Compositional modeling reduces crude-analysis time, predicts yields"*, Oil & Gas Journal, 96(27), 51–58, 1998.

[Jaffe et al., 2005] Jaffe, S.B., Freund, H., Olmstead, W.N., *"Extension of Structure-Oriented Lumping to Vacuum Residua"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(26), 9840–9852, 2005.

[Joshi et al., 1999] Joshi, P. V., Freund, H., Klein, M.T., *"Directed Kinetic Model Building: Seeding as a Model Reduction Tool"*, Energy & Fuels, 13(4), 877–880, 1999.

[Joshi, 1998] Joshi, P. V., *"Molecular and mechanistic modeling of complex process chemistries"*, thèse de doctorat de l'university of Delaware, Delaware (USA), 1998.

[Korre & Klein, 1996] Korre, S.C., Klein, M.T., *"Development of temperature-independent quantitative structure/reactivity relationships for metal-and acid-catalyzed reactions"*, Catalysis Today, 31(1-2), 79–91, 1996.

[Korre , 1994] Korre, S.C., *"Quantitative structure / Reactivity correlations as a reaction engineering tool: Applications to hydrocracking of polynuclear aromatics"*, thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1994.

[Korre et al., 1994] Korre, S.C., Neurock, M., Klein, M.T., Quann, R.J., *"Hydrogenation of polynuclear aromatic hydrocarbons. 2. Quantitative structure/reactivity correlations"*, Chemical Engineering Science, 49(24A), 4191–4210, 1994.

[Köseoğlu & Phillips, 1987] Köseoğlu, R.Ö., Phillips, C.R., *"Kinetics of non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen"*, Fuel, 66(6), 741–748, 1987.

[Köseoğlu & Phillips, 1988] Köseoğlu, R.Ö., Phillips, C.R., *"Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen"*, Fuel, 67(7), 906–915, 1988.

[Kumar & Froment, 2007] Kumar, H., Froment, G.F., *"Mechanistic Kinetic Modeling of the Hydrocracking of Complex Feedstocks, such as Vacuum Gas Oils"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(18), 5881–5897, 2007.

[Kurtz, 1972] Kurtz, T.G., *"The Relationship between Stochastic and Deterministic Models for Chemical Reactions"*, The Journal of Chemical Physics, 57(7), 2976, 1972.

[Landau et al., 1993] Landau, R.N., Korre, S.C., Neurock, M., Klein, M.T., Quann, R.J., *"Hydrocracking of Heavy Oils: Development of Structure/Reactivity Correlations for Kinetics"*, Preprints of papers - American chemical society, Division of fuel chemistry, 1871–1877, 1993.

[Laxmi Narasimhan et al., 2006] Laxmi Narasimhan, C.S., Thybaut, J.W., Martens, J.A., Jacobs, P.A., Denayer, J.F., Marin, G.B., *"A unified single-event microkinetic model for alkane hydroconversion in different aggregation states on Pt/H-USY-zeolites"*, The journal of physical chemistry. B, 110(13), 6750–8, 2006.

[Leprince, 1998] Leprince, P., *"Procédés de transformation : Le Raffinage Du Pétrole"*, Editions Technip, 1998, Chap. 3.

[Libanati, 1992] Libanati, C., *"Monte Carlo Simulation of complex reactive macromolecular systems"*, thèse de doctorat de l'university of Delaware, Delaware (USA), 1992.

[Liguras & Allen, 1989] Liguras, D.K., Allen, D.T., *"Structural models for catalytic cracking. 1. Model compound reactions"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 28(6), 665–673, 1989.

[Liguras & Allen, 1989] Liguras, D.K., Allen, D.T., *"Structural models for catalytic cracking. 2. Reactions of simulated oil mixtures"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 28(6), 674–683, 1989.

[Liu et al., 2010] Liu, Y., Gao, L., Wen, L., Zong, B., *"Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies"*, Recent Patents on Chemical Engineering, 2(1), 22–36, 2010.

[López-García et al., 2010] López-García, C., Hudebine, D., Schweitzer, J.-M., Verstraete, J.J., Ferré, D., *"In-depth modeling of gas oil hydrotreating: From feedstock reconstruction to reactor stability analysis"*, Catalysis Today, 150(3-4), 279–299, 2010.

[López-García, 2000] López-García, C., *"Analyse de la réactivité des composés soufrés dans les coupes pétrolières : Cinétique et modélisation de l'hydrotraitement"*, thèse de doctorat de l'université Claude Bernard, Lyon, 2000.

[Maget, 2007] Maget, S., *"Study of hydroconversion of Athabasca residues"*, IFP Energies nouvelles, Lyon, 2007. (Rapport IFPEN)

[Marques et al., 2011] Marques, J., Maget, S., Verstraete, J.J., *"Improvement of Ebullated-Bed Effluent Stability at High Conversion Operation"*, Energy & Fuels, 25(9), 3867–3874, 2011.

[Martens & Marin, 2001] Martens, G.G., Marin, G.B., *"Kinetics for hydrocracking based on structural classes: Model development and application"*, AIChE Journal, 47(7), 1607–1622, 2001.

[Martinis & Froment, 2006] Martinis, J.M., Froment, G.F., *"Alkylation on Solid Acids. Part 2. Single-Event Kinetic Modeling"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(3), 954–967, 2006.

[Mastny et al., 2007] Mastny, E.A., Haseltine, E.L., Rawlings, J.B., *"Two classes of quasi-steady-state model reductions for stochastic kinetics"*, The Journal of chemical physics, 127(9), 094106, 2007.

[McDermott et al., 1990] McDermott, J.B., Libanati, C., LaMarca, C., Klein, M.T., *"Quantitative use of model compound information: Monte Carlo simulation of the reactions of complex macromolecules"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29(1), 22–29, 1990.

[McKenna et al., 2010] McKenna, A.M., Blakney, G.T., Xian, F., Glaser, P.B., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., *"Heavy Petroleum Composition. 2. Progression of the Boduszynski Model to the Limit of Distillation by Ultrahigh-Resolution FT-ICR Mass Spectrometry"*, Energy & Fuels, 24(5), 2939-2946, 2010.

[McNaught, 2006] McNaught, A., *"The IUPAC International Chemical Identifier: InChI - A new standard for molecular informatics"*, Chemical International, 28(6), 12–15, 2006.

[McQuarrie et al., 1964] McQuarrie, D.A., Jachimowski, C.J., Russell, M.E., *"Kinetics of Small Systems. II"*, The Journal of Chemical Physics, 40(10), 2914, 1964.

[McQuarrie, 1963] McQuarrie, D.A., *"Kinetics of Small Systems"*, The Journal of Chemical Physics, 38(2), 433, 1963.

[McQuarrie, 1967] McQuarrie, D.A., *"Stochastic approach to chemical kinetics"*, Journal of applied probability, 4, 413–478, 1967.

[Merdrignac & Espinat, 2007] Merdrignac, I., Espinat, D., *"Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art"*, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 62(1), 7–32, 2007.

[Metropolis et al., 1953] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E., *"Equation of State Calculations by Fast Computing Machines"*, The Journal of Chemical Physics, 21(6), 1087, 1953.

[Mitra-Kirtley et al., 1993] Mitra-Kirtley, S., Mullins, O.C., Van Elp, J., George, S.J., Chen, J., Cramer, S.P., *"Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy"*, Journal of the American Chemical Society, 115(1), 252–258, 1993.

[Mitsios et al., 2009] Mitsios, M., Guillaume, D., Galtier, P., Schweich, D., *"Single-Event Microkinetic Model for Long-Chain Paraffin Hydrocracking and Hydroisomerization on an Amorphous Pt/$SiO_2 \cdot Al_2O_3$ Catalyst"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(7), 3284–3292, 2009.

[Mizan et al., 1998] Mizan, T.I., Hou, G., Klein, M.T., *"Mechanistic Modeling of the Hydroisomerization of High Carbon Number Waxes"*, AICHE Meeting New Orleans, 1998.

[Mochida & Yoneda, 1967a] Mochida, I., Yoneda, Y., *"Linear Free Energy Relationships in heterogeneous catalysis. III.Temperature effects in dealkylation of alkylbenzenes on the cracking catalysts"*, Journal of Catalysis, 8, 223–230, 1967.

[Mochida & Yoneda, 1967b] Mochida, I., Yoneda, Y., *"Linear free energy relationships in heterogeneous catalysis: I. Dealkylation of alkylbenzenes on cracking catalysts"*, Journal of Catalysis, 7(2), 386–392, 1967.

[Mochida & Yoneda, 1967c] Mochida, I., Yoneda, Y., *"Linear free energy relationships in heterogeneous catalysis: II. Dealkylation and isomerization reactions on various solid acid catalysts"*, Journal of Catalysis, 7, 393–396, 1967.

[Mochida et al., 1967] Mochida, I., Take, J.-I., Saito, Y., Yoneda, Y., *"Linear free-energy relationships in heterogeneous catalysis: VI Catalytic elimination reaction of hydrogen chloride from chloroethanes on solids acid and bases"*, Journal of Organic Chemistry, 32(12), 3894–3898, 1967.

[Moreau et al., 1988] Moreau, C., Aubert, C., Durand, R., Zmimita, N., Geneste, P., *"Structure-activity relationships in hydroprocessing of aromatic and heteroaromatic model compounds over sulphided NiO-MoO_3/γ-Al_2O_3 and Nio-WO_3/γ-Al_2O_3 catalysts; chemical evidence for the existence of two types of catalytic sites"*, Journal of Catalysis, 4, 117-131, 1988.

[Mosby et al., 1986] Mosby, J.F., Buttke, R.D., Cox, J.A., Nikolaides, C., *"Process characterization of expanded-bed reactors in series"*, Chemical Engineering Science, 41(4), 989–995, 1986.

[Moustafa & Froment, 2003] Moustafa, T.M., Froment, G.F., *"Kinetic Modeling of Coke Formation and Deactivation in the Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(1), 14–25, 2003.

[Mullins et al., 2012] Mullins, O.C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A.E., Barré, L., … Zare, R.N., *"Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model"*, Energy & Fuels, 26(7), 3986–4003, 2012.

[Murgich et al., 1999] Murgich, J., Abanero, J.A., Strausz, O.P., *"Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand"*, Energy & Fuels, 13(2), 278–286, 1999.

[Nelder & Mead, 1964] Nelder, J.A., Mead, R., *"A simplex method for function minimization"*, The computer journal, 7, 308–313, 1964.

[Neurock et al., 1989] Neurock, M., Libanati, C., Klein, M.T., *"Modelling Asphaltene Reaction Pathways: Intrinsic Chemistry"*, AIChE Symposium Series, 85, 7–14, 1989.

[Neurock et al., 1990] Neurock, M., Libanati, C., Nigam, A., Klein, M.T., *"Monte carlo simulation of complex reaction systems: molecular structure and reactivity in modelling heavy oils"*, Chemical Engineering Science, 45(8), 2083–2088, 1990.

[Neurock et al., 1994] Neurock, M., Nigam, A., Trauth, D.M., Klein, M.T., *"Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms"*, Chemical Engineering Science, 49(24), 4153–4177, 1994.

[Neurock, 1992] Neurock, M., *"A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems"*, thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1992.

[Nigam & Klein, 1993] Nigam, A., Klein, M.T., *"A mechanism-oriented lumping strategy for heavy hydrocarbon pyrolysis: imposition of quantitative structure-reactivity relationships for pure components"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(7), 1297–1303, 1993.

[O'Boyle et al., 2011] O'Boyle, N.M., Banck, M., James, C. a, Morley, C., Vandermeersch, T., Hutchison, G.R., *"Open Babel: An open chemical toolbox"*, Journal of cheminformatics, 3(1), 33, 2011.

[Oppenheim et al., 1969] Oppenheim, I., Shuler, K.E., Weiss, G.H., *"Stochastic and Deterministic Formulation of Chemical Rate Equations"*, The Journal of Chemical Physics, 50(1), 460, 1969.

[Ouyang et al., 2008] Ouyang, F.-S., Li, B., Jiang, H.-B., Weng, H.-X., Ma, F.-S., *"A Novel Kinetic Model for Complex Reaction Systems in Molecular Level: Part 1. Monte Carlo Simulation of Feedstock"*, Petroleum Science and Technology, 26(15), 1811–1821, 2008.

[Parker, 2002] Parker, J.R., "Genetic algorithms for continuous problems," Advances in Artificial Intelligence, 176–184, 2002.

[Parnas & Allen, 1988] Parnas, R.S., Allen, D.T., *"Compound class modeling of hydro-pyrolysis"*, Chemical Engineering Science, 43(10), 2845–2857, 1988.

[Peng, 1999] Peng, B., *"Molecular modelling of petroleum processes"*, thèse de doctorat de l'University of Manchester - Institute of Science and Technology, 1999.

[Petti et al., 1994] Petti, T.F., Trauth, D.M., Stark, S.M., Neurock, M., Yasar, M., Klein, M.T., *"CPU Issues in the Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization, Reaction, and Monte Carlo Modeling"*, Energy & Fuels, 8(3), 570–575, 1994.

[Pinto & Kaliaguine, 1991] Pinto, J.-H.Q., Kaliaguine, S., *"A Monte Carlo analysis of acid hydrolysis of glycosidic bonds in polysaccharides"*, AIChE Journal, 37(6), 905–914, 1991.

[Pitault et al., 1994] Pitault, I., Nevicato, D., Forissier, M., Bernard, J.-R., *"Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil"*, Chemical Engineering Science, 49(24), 4249–4262, 1994.

[Process Chemistry of Petroleum Macromolecules, 2008] Wiehe, I.A., *"Process Chemistry of Petroleum Macromolecules"*, CRC Press, New York, 2008.

[Pyl et al., 2011] Pyl, S.P., Hou, Z., Van Geem, K.M., Reyniers, M.-F., Marin, G.B., Klein, M.T., *"Modeling the Composition of Crude Oil Fractions Using Constrained Homologous Series"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 10850-10858, 2011.

[Quann & Jaffe, 1992] Quann, R.J., Jaffe, S.B., *"Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 31(11), 2483–2497, 1992.

[Quann & Jaffe, 1996] Quann, R.J., Jaffe, S.B., *"Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining"*, Chemical Engineering Science, 51(10), 1615–1635, 1996.

[Quintana-Solórzano et al., 2010] Quintana-Solórzano, R., Thybaut, J.W., Galtier, P., Marin, G.B., *"Simulation of an industrial riser for catalytic cracking in the presence of coking using Single-Event MicroKinetics"*, Catalysis Today, 150(3-4), 319–331, 2010.

[Rao & Arkin, 2003] Rao, C. V., Arkin, A.P., *"Stochastic chemical kinetics and the quasi-steady-state assumption: Application to the Gillespie algorithm"*, The Journal of Chemical Physics, 118(11), 4999, 2003.

[Rosenbrock, 1960] Rosenbrock, H.H., *"An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function"*, The Computer Journal, 3(3), 175–184, 1960.

[Russell et al., 1994] Russell, C.L., Klein, M.T., Quann, R.J., Trewella, J., *"Catalytic Hydrocracking Reaction Pathways, Kinetics, and Mechanisms of n-Alkylbenzenes"*, Energy & Fuels, 8(6), 1394–1400, 1994.

[Russell, 1995] Russell, C.L., *"Molecular modeling of the catalytic hydrocracking of complex mixtures: Reactions of alkyl aromatic and alkyl polynuclear aromatic hydrocarbons"*, thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1995.

[Saeys et al., 2004] Saeys, M., Reyniers, M.-F., Marin, G.B., Van Speybroeck, V., Waroquier, M., *"Ab initio group contribution method for activation energies for radical additions"*, AIChE Journal, 50(2), 2004.

[Sanchez et al., 2005] Sanchez, S., Rodríguez, M.A., Ancheyta, J., *"Kinetic Model for Moderate Hydrocracking of Heavy Oils"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(25), 9409–9413, 2005.

[Sarret et al., 1999] Sarret, G., Connan, J., Kasrai, M., Bancroft, G.M., Charrié-Duhaut, A., … Eybert-Bérard, L., *"Chemical forms of sulfur in geological and archeological asphaltenes from Middle East, France, and Spain determined by sulfur K- and L-edge X-ray absorption near-edge structure spectroscopy"*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(22), 3767–3779, 1999.

[Sato, 1997] Sato, S., *"The development of support program for the analysis of average molecular structures by personal computer"*, Sekiyu Gakkaishi (in Japanese), 40(1), 46–51, 1997.

[Savage & Klein, 1987] Savage, P.E., Klein, M.T., *"Asphaltene reaction pathways. 2. Pyrolysis of n-pentadecylbenzene"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(3), 488–494, 1987.

[Savage & Klein, 1988] Savage, P.E., Klein, M.T., *"Asphaltene reaction pathways. 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 27(8), 1348–1356, 1988.

[Savage & Klein, 1989] Savage, P.E., Klein, M.T., *"Asphaltene reaction pathways—v. Chemical and mathematical modeling"*, Chemical Engineering Science, 44(2), 393–404, 1989.

[Schnongs, 2005] Schnongs, P., *"Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières lourdes"*, IFP Energies nouvelles, Lyon, 2005. (Rapport de stage)

[Schweitzer & Kressmann, 2004] Schweitzer, J.-M., Kressmann, S., *"Ebullated bed reactor modeling for residue conversion"*, Chemical Engineering Science, 59(22-23), 5637–5645, 2004.

[Schweitzer et al., 1999] Schweitzer, J.-M., Galtier, P., Schweich, D., *"A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor"*, Chemical Engineering Science, 54(13-14), 2441–2452, 1999.

[Shahrouzi et al., 2008] Shahrouzi, J.R., Guillaume, D., Rouchon, P., Da Costa, P., *"Stochastic Simulation and Single Events Kinetic Modeling: Application to Olefin Oligomerization"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(13), 4308–4316, 2008.

[Shahrouzi, 2010] Shahrouzi, J.R., *"Simulation and kinetic reduction of complex reaction systems using stochastic approach: Application to oligomérisation"*, thèse de doctorat de l'Université de Paris, 2010.

[Shannon, 1948] Shannon, C.E., *"A mathematical theory of communication"*, The Bell System Technical Journal, 27(1), 379–423, 623–656, 1948.

[Sheremata et al., 2004] Sheremata, J.M., Gray, M.R., Dettman, H.D., McCaffrey, W.C., *"Quantitative Molecular Representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltenes"*, Energy & Fuels, 18(5), 1377–1384, 004.

[Sheu, 2002] Sheu, E.Y., *"Petroleum AsphalteneProperties, Characterization, and Issues"*, Energy & Fuels, 16(1), 74–82, 2002.

[Sotelo-Boyás & Froment, 2009] Sotelo-Boyás, R., Froment, G.F., *"Fundamental Kinetic Modeling of Catalytic Reforming"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(3), 1107–1119, 2009.

[Speight, 1970] Speight, J.G., *"A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy"*, Fuel, 49(1), 76–90, 1970.

[Stangeland, 1974] Stangeland, B.E., *"A Kinetic Model for the Prediction of Hydrocracker Yields"*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 13(1), 71–76, 1974.

[Stanislaus & Cooper, 1994] Stanislaus, A., Cooper, B.H., *"Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review"*, Catalysis Reviews, 36(1), 75–123, 1994.

[Stein & Brown, 1994] Stein, S.E., Brown, R.L., *"Estimation of normal boiling points from group contributions"*, Journal of Chemical Information and Modeling, 34(3), 581–587, 1994.

[Surla et al., 2004] Surla, K., Vleeming, H., Guillaume, D., Galtier, P., *"A single events kinetic model: -butane isomerization"*, Chemical Engineering Science, 59(22-23), 4773–4779, 2004.

[Suzuki et al., 1982] Suzuki, T., Itoh, M., Takegami, Y., Watanabe, Y., *"Chemical structure of tar-sand bitumens by 13C and 1H n.m.r. spectroscopic methods"*, Fuel, 61(5), 402–410, 1982.

[Svoboda et al., 1995] Svoboda, G.D., Vynckier, E., Debrabandere, B., Froment, G.F., *"Single-Event Rate Parameters for Paraffin Hydrocracking on a Pt/US-Y Zeolite"*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(11), 3793–3800, 1995.

[Takegami et al., 1980] Takegami, Y., Watanabe, Y., Suzuki, T., Mitsudo, T., Itoh, M., *"Structural investigation on column-chromatographed vacuum residues of various petroleum crudes by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy"*, Fuel, 59(4), 253–259, 1980.

[The Chemistry and Technology of Petroleum, 1991] Speight, J.G., *"The Chemistry and Technology of Petroleum"*, 2nd ed., CRC Press, 1991.

[The Refinery of the Future, 2010] Speight, J.G., *"The Refinery of the Future"*, Elsevier, 2010.

[Thybaut & Marin, 2003] Thybaut, J.W., Marin, G.B., *"Kinetic Modeling of the Conversion of Complex Hydrocarbon Feedstocks by Acid Catalysts"*, Chemical Engineering & Technology, 26(4), 509–514, 2003.

[Thybaut et al., 2009] Thybaut, J.W., Choudhury, I.R., Denayer, J.F., Baron, G. V., Jacobs, P.A., … Marin, G.B., *"Design of Optimum Zeolite Pore System for Central Hydrocracking of Long-Chain n-Alkanes based on a Single-Event Microkinetic Model"*, Topics in Catalysis, 52(9), 1251–1260, 2009.

[Trauth et al., 1994] Trauth, D.M., Stark, S.M., Petti, T.F., Neurock, M., Klein, M.T., *"Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling"*, Energy & Fuels, 8(3), 576–580, 1994.

[Trauth et al., 1994] Trauth, D.M., Stark, S.M., Petti, T.F., Neurock, M., Klein, M.T., "*Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling*", Energy & Fuels, 8(3), 576–580, 1994.

[Trauth, 1993] Trauth, D.M., "*Structure of complex mixtures through characterization, reaction, and modeling*", thèse de doctorat de l'University of Delaware, 1993.

[Valéry et al., 2007] Valéry, E., Guillaume, D., Surla, K., Galtier, P., Verstraete, J.J., Schweich, D., "*Kinetic Modeling of Acid Catalyzed Hydrocracking of Heavy Molecules: Application to Squalane*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(14), 4755–4763, 2007.

[Valéry, 2002] Valéry, E., "*Application de la théorie des événements constitutifs à l'hydrocraquage de paraffines lourdes*", thèse de doctorat de l'université Claude Bernard, Lyon, 2002.

[Van Geem et al., 2007] Van Geem, K.M., Hudebine, D., Reyniers, M.-F., Wahl, F., Verstraete, J.J., Marin, G.B., "*Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices*", Computers & Chemical Engineering, 31(9), 1020–1034, 2007.

[Van Geem et al., 2008] Van Geem, K.M., Reyniers, M.-F., Marin, G.B., "*Challenges of Modeling Steam Cracking of Heavy Feedstocks*", Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 63(1), 79–94, 2008.

[Vanrysselberghe & Froment, 1998] Vanrysselberghe, V., Froment, G.F., "*Kinetic Modeling of Hydrodesulfurization of Oil Fractions: Light Cycle Oil*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 37(11), 4231–4240, 1998

[Verstraete et al., 2004] Verstraete, J.J., Revellin, N., Dulot, H., "*Molecular reconstruction of vacuum gasoils*", Preprints of papers - American chemical society, Division of fuel chemistry, 49(1), 20–21, 2004.

[Verstraete et al., 2004] Verstraete, J.J., Revellin, N., Dulot, H., "*Molecular reconstruction of vacuum gasoils*", Preprints of papers - American chemical society, Division of fuel chemistry, 49(1), 20–21, 2004.

[Verstraete et al., 2007] Verstraete, J.J., Le Lannic, K., Guibard, I., "*Modeling fixed-bed residue hydrotreating processes*", Chemical Engineering Science, 62(18-20), 5402–5408, 2007.

[Verstraete et al., 2010] Verstraete, J.J., Schnongs, P., Dulot, H., Hudebine, D., "*Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions*", Chemical Engineering Science, 65(1), 304–312, 2010.

[Verstraete et al., 2010] Verstraete, J.J., Schnongs, P., Dulot, H., Hudebine, D., "*Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions*", Chemical Engineering Science, 65(1), 304–312, 2010.

[Verstraete et al., 2010] Verstraete, J.J., Schnongs, P., Dulot, H., Hudebine, D., "*Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions*", Chemical Engineering Science, 65(1), 304–312, 2010.

[Verstraete et al., 2011] Verstraete, J.J., Guillaume, D., Roy Auberger, M., "*Catalytic hydrotreatment and hydroconversion: Fixed bed, moving bed, ebullated bed and entrained bed*", Heavy Crude Oil - From Geology to Upgrading an Overview, A.-Y. Huc (Ed.), 1st ed., Editions Technip, Paris, 2011, Chap. 18.

[Vinu et al., 2012] Vinu, R., Levine, S.E., Wang, L., Broadbelt, L.J., "*Detailed mechanistic modeling of poly(styrene peroxide) pyrolysis using kinetic Monte Carlo simulation*", Chemical Engineering Science, 69(1), 456–471, 2012.

[Vynckier & Froment, 1991] Vynckier, E., Froment, G.F., "*Modeling of the Kinetics of Complex Processes based upon Elementary Steps*", Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures, G. Astarita, S.I. Sandler (Eds.), Elsevier B.V., Amsterdam, 1991, 131–161.

[Walter & Klein, 1995] Walter, T.D., Klein, M.T., "*A Mechanistic Model of the Pyrolysis Chemistry of 4-(1-Naphthylmethyl)bibenzyl as a Probe of Hydrocarbon Structure/Reactivity Relationships*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(12), 4244–4253, 1995.

[Wang & Broadbelt, 2011] Wang, L., Broadbelt, L.J., "*Tracking Explicit Chain Sequence in Kinetic Monte Carlo Simulations*", Macromolecular Theory and Simulations, 20(1), 54–64, 2011.

[Watson et al., 1996] Watson, B.A., Klein, M.T., Harding, R.H., "*Mechanistic Modeling of n -Heptane Cracking on HZSM-5*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 35(5), 1506–1516, 1996.

[Watson et al., 1997a] Watson, B.A., Klein, M.T., Harding, R.H., "*Catalytic cracking of alkylbenzenes: Modeling the reaction pathways and mechanisms*", Applied Catalysis A: General, 160(1), 13–39, 1997.

[Watson et al., 1997b] Watson, B.A., Klein, M.T., Harding, R.H., "*Mechanistic Modeling of a 1-Phenyloctane/ n -Hexadecane Mixture on Rare Earth Y Zeolite*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(8), 2954, 1997.

[Watson et al., 1997c] Watson, B.A., Klein, M.T., Harding, R.H., "*Catalytic cracking of alkylcyclohexanes: Modeling the reaction pathways and mechanisms*", International Journal of Chemical Kinetics, 29(7), 545–560, 1997.

[Wauquier, 1994] Wauquier, J.-P., "*Pétrole brut - Produits pétroliers - Schémas de fabrication*", Le Raffinage Du Pétrole, Editions Technip, Paris, 1994, Chap. 1.

[Wauters & Marin, 2001] Wauters, S., Marin, G.B., "*Computer generation of a network of elementary steps for coke formation during the thermal cracking of hydrocarbons*", Chemical Engineering Journal, 82(1-3), 267–279, 2001.

[Weekman & Nace, 1970] Weekman, V.W., Nace, D.M., "*Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors*", AIChE Journal, 16(3), 397–404, 1970.

[Weekman, 1979] Weekman, V.W., "*Lumps, models, and kinetics in practice*", AIChE Monograph Series, 75(11), 1–29, 1979.

[Wei et al., 2008] Wei, W., Bennett, C.A., Tanaka, R., Hou, G., Klein, M.T., "*Computer aided kinetic modeling with KMT and KME*", Fuel Processing Technology, 89(4), 350–363, 2008.

[Weininger et al., 1989] Weininger, D., Weininger, A., Weininger, J.L., "*SMILES. 2. Algorithm for generation of unique SMILES notation*", Journal of Chemical Information and Modeling, 29(2), 97–101, 1989.

[Weininger et al., 1989] Weininger, D., Weininger, A., Weininger, J.L., "*SMILES. 2. Algorithm for generation of unique SMILES notation*", Journal of Chemical Information and Modeling, 29(2), 97–101, 1989.

[Weininger, 1988] Weininger, D., "*SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules*", Journal of Chemical Information and Modeling, 28(1), 31–36, 1988.

[Weininger, 1988] Weininger, D., "*SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules*", Journal of Chemical Information and Modeling, 28(1), 31–36, 1988.

[Whitehurst et al., 1998] Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I., "*Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds*", Advances in Catalysis, 42, 345–471, 1998.

[Whitehurst et al., 1998] Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I., "*Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds*", Advances in Catalysis, 42, 345–471, 1998.

[Wiehe, 1994] Wiehe, I.A., "*The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua*", Energy & Fuels, 8(3), 536–544, 1994.

[Xiao et al., 1997] Xiao, Y., Longo, J.M., Hieshima, G.B., Hill, R.J., "*Understanding the Kinetics and Mechanisms of Hydrocarbon Thermal Cracking: An Ab Initio Approach*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(10), 4033–4040, 1997.

[Yang et al., 2008] Yang, B., Zhou, X., Chen, C., Yuan, J., Wang, L., "*Molecule Simulation for the Secondary Reactions of Fluid Catalytic Cracking Gasoline by the Method of Structure Oriented Lumping Combined with Monte Carlo*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(14), 4648–4657, 2008.

[Yen et al., 1961] Yen, T.F., Erdman, J.G., Pollack, S.S., "*Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction*", Analytical Chemistry, 33(11), 1587–1594, 1961.

[Zhang, 1999] Zhang, Y., "*A Molecular approach for characterisation and property predictions of petroleum mixtures with applications to refinery modelling*", thèse de doctorat de l'University of Manchester - Institute of science and technology, Manchester (England), 1999.

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'École Normale Supérieure de Lyon

Discipline : Chimie des procédés

Laboratoire de Chimie

École Doctorale de Chimie de Lyon

présentée et soutenue publiquement le 21 mai 2013

par Monsieur Luis Carlos PEREIRA DE OLIVEIRA

Développement d'une méthodologie de modélisation cinétique de procédés de raffinage traitant des charges lourdes

---

(Annexes)

Directeur de thèse : Monsieur Max KOLB

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe SAUTET, ENS – Lyon	*Président*
M. Marc-Olivier COPPENS, University College of London	*Rapporteur*
M. Enrico TRONCONI, Politecnico di Milano	*Rapporteur*
M. Gilbert FROMENT, University Texas A&M	*Membre*
M. Jean-Loup FAULON, Université d'Evry	*Membre*
Mme. Gloria VENDRELL, Total	*Membre*
M. Max KOLB, ENS – Lyon	*Directeur*
M. Jan VERSTRAETE, IFPEN – Solaize	*Promoteur*

Annexe A – Représentation des structures chimiques

Plan de l'annexe

La structure des molécules peut être représentée par l'intermédiaire de trois systèmes différents : La représentation sous forme de chaînes alphanumériques, comme le SMILES**[Weininger, 1988 ; Weininger et al., 1989]** et InCHI**[McNaught, 2006]**, la représentation sous forme de table de connexion et la représentation sous la forme de matrice de connectivités.

Dans le présent travail, la structure de molécules est décrite à partir du système développé par Hudebine**[Hudebine, 2003]** en utilisant une table de connexion à trois niveaux de détail. L'objectif de cette annexe consiste donc à décrire le système de Hudebine en mettant en évidence les modifications apportées dans cette thèse.

A.1 Description générale du système de Hudebine

Lors du développement de la méthode de couplage RS/RME, Hudebine propose de décrire informatiquement la structure des molécules à l'aide d'une table de connexion qui est composée de 3 niveaux de détails. La Figure A-1 schématise les trois niveaux existants dans la table de connexion.

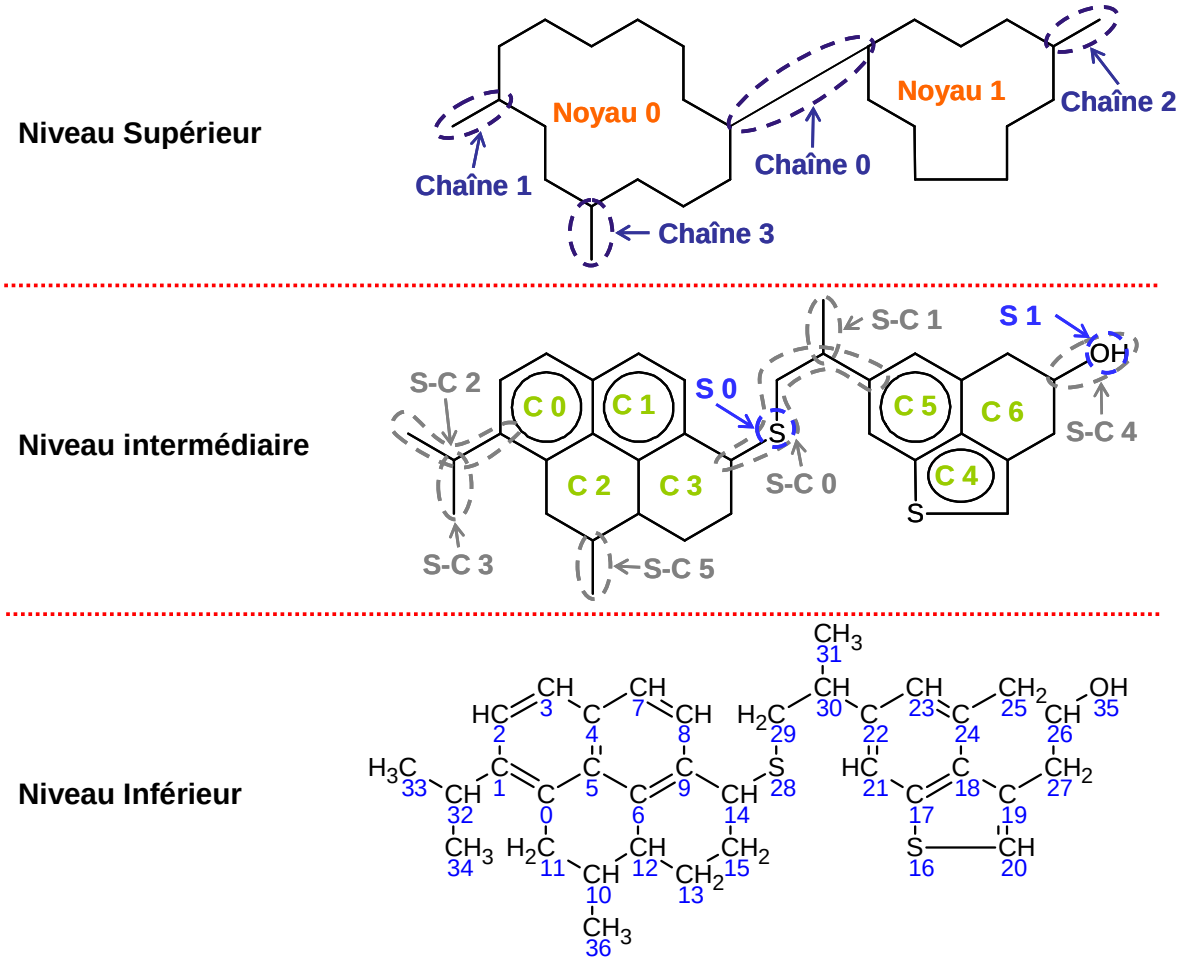


Figure A-1. Représentation schématique des 3 niveaux de description de la structure d'une molécule

Le niveau supérieur décrit la molécule à l'échelle macroscopique par description des noyaux polycycliques et des chaînes. Le niveau intermédiaire contient l'information des blocs structuraux des noyaux et des chaînes, autrement dit, la description des cycles, des sous-chaînes et des substituants. Finalement, le troisième et le plus bas niveau décrit la molécule à l'échelle atomique.

Par la suite, chaque élément qui appartient à la structure de la molécule sera décrit en détail en mettant en évidence les modifications effectuées. Tous les nouveaux éléments ajoutés au système d'Hudebine seront identifiés par soulignage.

A.1.1 Représentation des noyaux

Les noyaux sont un des deux éléments décrits dans le niveau supérieur du tableau de connexion. Le noyau correspond à une structure hydrocarbonée polycyclique qui peut être constituée de cycles aromatiques, d'hétérocycliques comme le thiophène, et de cycles naphténiques. La molécule peut contenir zéro noyau (paraffines), un noyau ou plusieurs noyaux. La connexion entre noyaux se fait à l'aide d'une seule chaîne alkyle. Dans le système de Hudebine, les noyaux décrits dans le niveau supérieur de la table de connexion sur lequel ils sont associés à un numéro d'identification. En plus, pour chaque noyau, il est précisé le type, le nombre de cycles et de substituants qu'il contient, ainsi que les numéros d'identification de ces cycles et substituants. Au cours de la thèse ont été rajoutés le nombre d'atomes que chaque noyau contient, ainsi que le nombre de chaînes connectées aux noyaux, désignées de voisins, et le numéro d'indentification de ces chaînes. Comme exemple, les noyaux de la molécule de la Figure A-1 sont représentés dans le Tableau A-1.

Tableau A-1. Description informatique des noyaux de la molécule de la Figure A-1

Noyau 0		**Noyau 1**	
Type	Multi-Noyaux	Type	Multi-Noyaux
Nombre de cycles	4	Nombre de cycles	3
Nombre de substituants	0	Nombre de substituants	0
Nombre d'atomes	16	Nombre d'atomes	12
Nombre de voisins	3	Nombre de voisins	2
Cycles	0 ; 1 ; 2 ; 3	Cycles	4 ; 5 ; 6
Substituants	-	Substituants	-
Voisins	0 ; 1 ; 3	Voisins	0 ; 2

D'après le Tableau A-1, on observe que le noyau 1 ne contient pas de substituants, même s'il contient un atome de soufre. En effet, dans le système utilisé dans le présent travail, les hétéroatomes existants dans les cycles ne sont pas considérés comme des

substituants. Les seuls substituants qui peuvent exister dans les noyaux sont les doubles liaisons et les triples liaisons.

Finalement, des nouveaux types de noyau ont été rajoutés: le noyau saturé, le noyau aromatique et les multi-noyaux. Les types de noyaux et leur description sont montrés dans le Tableau A-2.

Tableau A-2. Liste des types de noyaux proposés

Type possibles	Description	Exemple
Pas de noyau	La molécule n'possède pas de noyau.	Paraffines
Noyau saturé	La molécule contient un noyau qui ne contient que de cycles saturés.	Cyclohexane
Noyau aromatique	La molécule contient un noyau qui contient de cycles aromatiques et peut aussi contenir de cycles saturés.	Tétraline
Multi-noyaux	La molécule contient deux noyaux et plus.	Biphényle

A.1.2 Représentation des chaînes

Dans le système d'Hudebine, une molécule peut être composée par des chaînes qui sont soit linéaires donc qui contiennent une seule sous-chaîne, soit ramifiées et dans ce cas elles sont composées par deux sous-chaînes et plus. Les chaînes peuvent être connectées à zéro noyaux, comme les paraffines et les oléfines, à un noyau, les chaînes latérales, ou à deux noyaux et plus ce qui correspond au cas des chaînes inter-noyaux.

Comme les noyaux, les chaînes sont décrites au premier niveau de la table de connexion. Chaque chaîne est associée à un numéro d'identification, un type et des informations concernant le détail du niveau intermédiaire, comme le nombre de sous-chaines et de substituants qu'elle contient et le numéro d'identification de ses éléments. Dans leur description, il a également été rajouté le nombre de voisins, autrement dit le nombre de noyaux auxquels la chaîne est connectée, et le numéro d'identification des voisins. Le Tableau A-3 montre la description des chaînes de la molécule de la Figure A-1 et le Tableau A-4 liste les types de chaînes utilisées au cours de cette thèse.

Tableau A-3. Description informatique des chaînes de la molécule de la Figure A-1

Chaînes 0		**Chaîne 1**	
Type	Inter-noyaux	Type	Latérale
Nombre de sous-chaînes	2	Nombre de sous-chaînes	2
Nombre de substituants	1	Nombre de substituants	0
Nombre de voisins	2	Nombre de voisins	1
Sous-chaînes	0 ; 1	Sous-chaînes	2 ; 3
Substituants	0	Substituants	-
Voisins	0 ; 1	Voisins	0
Chaînes 2		**Chaîne 3**	
Type	Latérale	Type	Latérale
Nombre de sous-chaînes	1	Nombre de sous-chaînes	1
Nombre de substituants	1	Nombre de substituants	0
Nombre de voisins	1	Nombre de voisins	1
Sous-chaînes	4	Sous-chaînes	5
Substituants	1	Substituants	-
Voisins	1	Voisins	0

Tableau A-4. Liste des types de chaînes proposés

Type possibles	**Description**	**Exemple**
Latérale	Chaîne connectée à un noyau.	Xylène
Inter-noyaux	Chaîne connectée à deux noyaux et plus.	Biphényle
Paraffine	Chaîne connectée à zéro noyau et constituée d'une seule sous-chaîne.	Méthane
Isoparaffine	Chaîne connecté à zéro noyau et constitué d'au moins deux sous-chaînes.	Isopropane
Oléfine	Chaîne connecté à zéro noyau, constitué d'une seule sous-chaîne et possédée au moins une liaison double ou triple.	Propène
Isooléfine	Chaîne connectée à zéro noyau, constituée d'au moins deux sous-chaînes et possédée au moins une liaison double ou triple.	Isopropène

A.1.3 Représentation des cycles

Les cycles correspondent aux sous-éléments, aussi appelés "blocs", des noyaux. Les cycles sont des structures hydrocarbonées constituées par 5 ou 6 atomes qui sont majoritairement des atomes de carbone, hydrogène, mais il peut aussi y avoir des hétéroatomes, comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Toutefois, un cycle ne peut pas posséder plus d'un hétéroatome dans sa structure. Les atomes sont connectés entre eux par 4 types de liaison : simple, double, triple et aromatique. Si la définition des trois premiers types de liaison est intuitif, dans le cas de la liaison aromatique cette définition est moins

évidente. En effet, une liaison est considérée aromatique lorsque tous les atomes de carbone du cycle sont connectés à un et un seul voisin par une double liaison. Si c'est le cas, toutes les liaisons du cycle sont considérées aromatiques.

Au niveau de la représentation informatique, les cycles font partie du niveau intermédiaire de la table de connexion. Ils sont associés à un numéro unique d'identification indépendamment du noyau à qui ils appartiennent. Pour chaque cycle, il est précisé le type, le nombre d'atomes qu'il contient, ainsi que le numéro d'identification de ces atomes, comme il est montré dans l'exemple illustré dans le Tableau A-5.

Tableau A-5. Description informatique des chaînes de la molécule de la Figure A-1

Cycle 0		**Cycle 1**	
Type	Benzène	Type	Benzène
Nombre d'atomes	6	Nombre d'atomes	6
Atomes	0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5	Atomes	6 ; 5 ; 4 ; 7 ; 8 ; 9
Cycle 2		**Cycle 3**	
Type	Cyclohexane	Type	Cyclohexane
Nombre d'atomes	6	Nombre d'atomes	6
Atomes	10 ; 11 ; 0 ; 5 ; 6 ; 12	Atomes	13 ; 12 ; 6 ; 9 ; 14 ; 15
Cycle 4		**Cycle 5**	
Type	Thiophène	Type	Benzène
Nombre d'atomes	5	Nombre d'atomes	6
Atomes	16 ; 17 ; 18 ; 19 ; 20	Atomes	17 ; 21 ; 22 ; 23 ; 24 ; 18
Cycle 6			
Type	Cyclohexane		
Nombre d'atomes	6		
Atomes	19 ; 18 ; 24 ; 25 ; 26 ; 27		

Pour décrire les cycles, Hudebine**[Hudebine, 2003]** a proposé 4 types de cycles : benzène, cyclohexane, cyclopentane, thiophène. Néanmoins, les molécules des coupes pétrolières lourdes contiennent une quantité importante d'azote et d'oxygène. C'est pourquoi, il a été rajouté 7 nouveaux types de cycles au système de Hudebine. Les types de cycles utilisés au cours de cette thèse, ainsi que leur description sont montrés dans le Tableau A-6.

Tableau A-6. Liste des types de cycles proposés

Type possibles	Description	Exemple
Benzène	Cycle à six atomes de carbone reliés par des liaisons aromatiques.	Naphtalène
Cyclohexane	Cycle à six atomes de carbone reliés par au moins une liaison simple.	Tétraline
Cyclopentane	Cycle à cinq atomes de carbone reliés par au moins une liaison simple.	Indène
Thiophène	Cycle à quatre atomes de carbone et un atome de soufre reliés par des liaisons aromatiques.	Benzothiophène
Tétrahydrothiophène	Cycle à quatre atomes de carbone et un atome de soufre reliés par au moins une liaison simple.	Dihydrobenzothiophène
Pyridine	Cycle à cinq atomes de carbone et un atome d'azote reliés par des liaisons aromatiques.	Quinoléine
Pipéridine	Cycle à cinq atomes de carbone et un atome d'azote reliés par au moins une liaison simple.	Pipéridine
Pyrrole	Cycle à quatre atomes de carbone et un atome d'azote reliés par des liaisons aromatiques.	Indole
Pyrrolidine	Cycle à quatre atomes de carbone et un atome d'azote reliés par au moins une liaison simple.	Pyrrolidine
Furane	Cycle à quatre atomes de carbone et un atome d'oxygène reliés par des liaisons aromatiques.	Benzofurane
Tétrahydrofurane	Cycle à quatre atomes de carbone et un atome d'oxygène reliés par au moins une liaison simple.	Dihydrobenzofurane

A.1.4 Représentation des sous-chaînes

Les sous-chaînes correspondent aux sous-éléments des chaînes. Elles sont toujours linéaires et pour cette raison il existe qu'un seul type de sous-chaîne. Comme les cycles, elles sont constituées par des atomes de carbone, d'hydrogène et d'hétéroatomes.

Selon le système de Hudebine, les sous-chaînes sont placées au niveau intermédiaire. Chacune est décrite par un numéro d'identification, un type, le nombre d'atomes qu'elle posséde, ainsi que les numéros d'identification de ces atomes. Le Tableau A-7 fournit un exemple de représentation des sous-chaînes.

Dans le cas des sous-chaînes, aucune modification n'a été effectuée au système de Hudebine.

Tableau A-7. Description informatique des sous-chaînes de la molécule de la Figure A-1

Sous-Chaîne 0		**Sous-Chaîne 1**	
Type	Linéaire	Type	Linéaire
Nombre d'atomes	5	Nombre d'atomes	2
Atomes	14 ; 28 ; 29 ; 30 ; 22	Atomes	30 ; 31
Sous-Chaîne 2		**Sous-Chaîne 3**	
Type	Linéaire	Type	Linéaire
Nombre d'atomes	3	Nombre d'atomes	2
Atomes	1 ; 32 ; 33	Atomes	32 ; 34
Sous-Chaîne 4		**Sous-Chaîne 5**	
Type	Linéaire	Type	Linéaire
Nombre d'atomes	2	Nombre d'atomes	2
Atomes	26 ; 35	Atomes	10 ; 36

A.1.5 Représentation des substituants

Les substituants sont les blocs qui permettent d'identifier les fonctions chimiques, ainsi que les doubles et triples liaisons, présentes dans la molécule. Contrairement aux autres blocs, les substituants peuvent se trouver à la fois dans les noyaux et les chaînes. Les doubles et triples liaisons peuvent appartenir aux noyaux et chaînes, tandis que les fonctions chimiques sont exclusivement dans les chaînes.

Les substituants sont le troisième élément du niveau intermédiaire de la table de connexion. La description de ce bloc est faite de façon analogue à celle des cycles et sous-chaînes, comme illustré dans le Tableau A-8.

Tableau A-8. Description informatique des substituants de la molécule de la Figure A-1

Substituant 0		**Substituant 1**	
Type	Sulfure	Type	Alcool
Nombre d'atomes	1	Nombre d'atomes	1
Atomes	28	Atomes	35

Lors du développement de son système de représentation, Hudebine a considéré des fonctions chimiques contenant l'atome de soufre. Comme il a été dit précédemment, les molécules des coupes pétrolières lourdes contiennent également des atomes d'azote et d'oxygène et par conséquence des fonctions chimiques contenant ces atomes. C'est pourquoi, dix nouveaux types de substituants ont été rajoutés qui sont décrit dans le Tableau A-9.

Tableau A-9. Liste des types de substituants proposés

Type possibles	Description	Exemple
Liaison double	Substituant constitué par deux atomes de C. Les atomes sont connectés entre eux par une liaison double.	Cyclohexene
Liaison triple	Substituant constitué par deux atomes de C. Les atomes sont connectés entre eux par une liaison triple.	Butyne
Mercaptan	Substituant constitué par un atome SH.	Thiophénol
Sulfure	Substituant constitué par un atome S.	Diéthyle sulfure
Disulfure	Substituant constitué par deux atomes de S. Les atomes sont connectés entre eux par une liaison simple.	Diéthyle disulfure
NH_2	Substituant constitué par un atome NH_2.	Aniline
NH	Substituant constitué par un atome NH.	Diéthylamine
N	Substituant constitué par un atome N.	Triméthylamine
Alcool	Substituant constitué par un atome OH.	Phénol
Ether	Substituant constitué par un atome O.	Diéthyle éther
Peroxyde	Substituant constitué par deux atomes de O. Les atomes sont connectés entre eux par une liaison simple.	Diméthyle peroxyde
Carbonyle	Substituant constitué par un atome de C et un atome de O. Les atomes sont connectés entre eux par une liaison double.	Butanone
Aldéhyde	Substituant constitué par un atome de CH et un atome de O. Les atomes sont connectés entre eux par une liaison double.	Benzaldéhyde
Carboxyle	Substituant constitué par un atome de C, un atome de O et un atome OH. Le C est connecté au OH par une liaison simple et au O par une liaison double.	Acide formique
Ester	Substituant constitué par un atome de C, deux atomes de O. Le C est connecté au O par une liaison simple et au autre par une liaison double.	Benzoate de méthyle

A.1.6 Représentation des atomes

Les atomes sont les éléments structuraux les plus élémentaires de la représentation des molécules. Ces éléments sont détaillés au niveau inferieur de la table de connexion. Tous les atomes, à l'exception de l'hydrogène, sont représentés par un numéro d'identification, un type ainsi que le nombre d'atomes qui lui sont voisins et le numéro d'identification de ces atomes. Le Tableau A-10 montre la description de quelques atomes de la molécule de la Figure A-1.

Comme pour les cycles et substituants, de nouveaux types d'atomes ont été rajoutés afin que les molécules des coupes pétrolières puissent avoir des atomes d'azote et d'oxygène. Il a également été introduit de nouveaux atomes de carbones aromatique, comme "C aromatique condensé périphérique naphtène" et "C aromatique condensé interne naphtène" pour distinguer les atomes qui appartient seulement à des cycles aromatiques de

ceux font simultanément partie des cycles aromatiques et des cycles naphténiques. Le Tableau A-11 liste les types d'atomes utilisés au cours de cette thèse.

Tableau A-10. Description informatique de quelques atomes de la molécule de la Figure A-1

Atome 0		**Atome 1**	
Type	C aromatique condensé périphérique naphtène	Type	C aromatique substitué
Nombre de voisins	3	Nombre de voisins	3
Voisins	1 ; 5 ; 11	Voisins	0 ; 2 ; 32
Atome 4		**Atome 6**	
Type	C aromatique condensé périphérique	Type	C aromatique condensé interne binaphtène
Nombre de voisins	3	Nombre de voisins	3
Voisins	3 ; 5 ; 7	Voisins	5 ; 9 ; 12
Atome 16		**Atome 18**	
Type	S thiophénique	Type	C aromatique condensé interne naphtène
Nombre de voisins	2	Nombre de voisins	3
Voisins	17 ; 20	Voisins	17 ; 19 ; 24
Atome 28		**Atome 35**	
Type	S sulfure naphténique	Type	OH naphténique
Nombre de voisins	2	Nombre de voisins	1
Voisins	14 ; 29	Voisins	26

Tableau A-11. Liste des types d'atomes proposés

Type possibles	**Description**	**Exemples (Occurrences)**
CH_4	Molécule de méthane	Méthane (1)
CH_3 aliphatique	CH_3 qui appartient à une chaîne	isooctane (5)
CH_2 aliphatique	CH_2 qui appartient à une chaîne	isooctane (1)
CH aliphatique	CH qui appartient à une chaîne	isooctane (1)
C aliphatique	C qui appartient à une chaîne	isooctane (1)
CH_2 naphténique	CH_2 qui appartient à un cycle saturé	cyclohexane (6)
CH naphténique substitué	CH qui appartient à un cycle saturé	1-méthylcyclohexane (1)
CH naphténique condensé	CH qui appartient à deux cycles saturés et plus	4a-méthyl - decahydronaphtalène (1)
C naphténique bisubstitué	C qui appartient à un cycle saturé	1,1,-diméthylcyclohexane (1)
C naphténique condensé et substitué	C qui appartient à deux cycles saturés et plus	4a-méthyl - decahydronaphtalène (1)
CH_2 oléfinique	CH_2 avec une double liaison qui appartient à une chaîne	Ethylène (2)
CH oléfinique	CH avec une double liaison qui appartient à une chaîne	2-méthyl-2,3-pentadiène (1)

C oléfinique	CH avec une double liaison qui appartient à une chaîne	2-méthyl-2,3-pentadiène (1)
C dioléfinique	CH avec deux double liaison qui appartient à une chaîne	2-méthyl-2,3-pentadiène (1)
CH cyclooléfinique	CH avec une double liaison qui appartient à un cycle saturé	1,2,3,4,5,8-hexahydronaphtalène (2)
C cyclooléfinique condensé	C avec une double liaison qui appartient à deux cycles	1,2,3,4,5,8-hexahydronaphtalène (2)
C cyclooléfinique substitué	C avec une double liaison qui appartient à un cycle saturé	1-méthylcyclopentene (1)
CH triple liaison	CH avec une triple liaison	1-pentyne (1)
C triple liaison	C avec une triple liaison	1-pentyne (1)
CH aromatique	CH qui appartient à un cycle aromatique	1-Méthylpyrène (9)
C aromatique substitué	C qui appartient à un cycle aromatique	1-Méthylpyrène (1)
C aromatique condensé périphérique	C qui appartient à deux cycles aromatique	1-Méthylpyrène (4)
C aromatique condensé interne	C qui appartient à trois cycles aromatique	1-Méthylpyrène(2)
C aromatique condensé périphérique naphtène	C qui appartient à un cycle aromatique et un cycle saturé	Phénalène (2)
C aromatique condensé interne naphtène	C qui appartient à deux cycles aromatiques et un cycle saturé	Phénalène (1)
C aromatique condensé interne binaphtène	C qui appartient à un cycle aromatique et deux cycles saturés	4,5,9,10-Tetrahydropyrene (2)
C aromatique biphényle	C qui appartient à un cycle aromatique, mais qui est connecté à un autre cycle	Biphényle (2)
SH aliphatique	SH qui est connecté à un carbone aliphatique	1-hexanethiol (1)
SH naphténique	SH qui est connecté à un carbone naphténique	cyclohexanethiol (1)
SH thiophénolique	SH qui est connecté à un carbone aromatique	Thiophénol (1)
S sulfure aliphatique	S qui est connecté à deux carbones aliphatiques	Diméthyle sulfure (2)
S sulfure naphténique	S qui est connecté à au moins un carbone naphténique, mais n'est pas connecté à un carbone aromatique	Méthylcyclohéxyl sulfure (1)
S sulfure benzoïque	S qui est connecté à au moins un carbone aromatique	Cyclohéxylphényl sulfure (1)
S sulfure cyclique	S qui appartient à un cycle saturé	Tétrahydrothiophène (1)
S thiophénique	S qui appartient à un cycle aromatique	Thiophene (1)
S disulfure aliphatique	S qui est connecté à un atome de soufre et un carbone aliphatique	Diméthyl disulfure (2)
S disulfure naphténique	S qui connecté à un atome de soufre et un carbone naphténique	Dicyclohéxyl disulfure (2)
S disulfure benzoïque	S qui connecté à un atome de soufre et un carbone aromatique	Diphényl disulfure (2)

SH disulfure	SH qui connecté à un atome de soufre	Méthyl hydrodisulfure (1)
NH_2 aliphatique	NH2 qui est connecté à un carbone aliphatique	Méthylamine (1)
NH_2 naphténique	NH2 qui est connecté à un carbone naphténique	Cyclohéxylamine (1)
NH_2 benzoïque	NH2 qui est connecté à un carbone aromatique	Aniline (1)
NH aliphatique	NH qui est connecté à deux carbones aliphatiques	Diméthylamine (2)
NH naphténique	NH qui est connecté à au moins un carbone naphténique, mais n'est pas connecté à un carbone aromatique	Dicyclohéxylamine (2)
NH benzoïque	NH qui est connecté à au moins un carbone aromatique	Cyclohexylaniline (1)
N aliphatique	N qui est connecté à trois carbones aliphatiques	Triméthylamine (3)
N naphténique	N qui est connecté à au moins un carbone naphténique, mais n'est pas connecté à un carbone aromatique	Tricyclohéxylamine (3)
N benzoïque	N qui est connecté à au moins un carbone aromatique	N-cyclohéxyl-N-méthylaniline (1)
NH cyclique	NH qui appartient à un cycle saturé	Pyrrolidine (1)
N cyclique	N qui appartient à un cycle saturé	Pipéridine (1)
N pyridinique	N qui appartient à un cycle aromatique	Pyrrole (1)
NH pyrrolique	NH qui appartient à un cycle aromatique	Pyridine (1)
N pyrrolique substitué	N qui appartient à un cycle aromatique de 5 atomes	1-méthylpyrrole (1)
OH aliphatique	OH qui est connecté à un carbone aliphatique	1-Hexanol (1)
OH naphténique	OH qui est connecté à un carbone naphténique	Cyclohexanol (1)
OH phénolique	OH qui est connecté à un carbone aromatique	Phénol (1)
OH carboxyle	OH qui est connecté à un groupe CO	Acide acétique (1)
O éther aliphatique	O qui est connecté à deux carbones aliphatiques	Diméthyl éther (2)
O éther naphténique	O qui est connecté à au moins un carbone naphténique, mais n'est pas connecté à un carbone aromatique	Dicyclohéxyl éther (2)
O éther benzoïque	O qui est connecté à au moins un carbone aromatique	Cyclohéxyl phényle éther (1)
O éther cyclique	O qui appartient à un cycle saturé	Tétrahydrofurane (1)
O furanique	O qui appartient à un cycle aromatique	Furane (1)
O peroxyde aliphatique	O qui est connecté à un atome d'oxygène et un carbone aliphatique	Diméthyl peroxyde (2)
O peroxyde naphténique	O qui est connecté à un atome d'oxygène et un carbone naphténique	Dicyclohéxyl peroxyde (2)

O peroxyde benzoïque	O qui est connecté à un atome d'oxygène et un carbone aromatique	Diphényl peroxyde (2)
OH peroxyde	OH qui est connecté à un atome d'oxygène	Méthyl hydroperoxyde (1)
O ester aliphatique	O qui est connecté à un CO (ou COH) et un carbone aliphatique	Méthyl acétate (1)
O ester naphténique	O qui est connecté à un CO (ou COH) et un carbone napthénique	Cyclohéxyl acétate (1)
O ester benzoïque	O qui est connecté à un CO (ou COH) et un carbone aromatique	Phényl acétate (1)
O carbonyle	O qui appartient aux groupes CO et CHO	Benzaldéhyde (1)
CHO aldéhyde aliphatique	CHO qui est connecté à un carbone aliphatique	Hexanal (1)
CHO aldéhyde naphténique	CHO qui est connecté à un carbone naphténique	cyclohexanecarbaldéhyde (1)
CHO aldéhyde benzoïque	CHO qui est connecté à un carbone aromatique	Benzaldéhyde (1)
CO carbonyle aliphatique	CHO qui est connecté à deux carbones aliphatiques	2-hexanone (1)
CO carbonyle naphténique	CHO qui est connecté à au moins un carbone naphténique, mais n'est pas connecté carbone aromatique	Cyclohéxylethanone (1)
CO carbonyle benzoïque	CHO qui est connecté à au moins un carbone aromatique	Phenylethanone (1)
CO carboxyle aliphatique	CO qui est connecté à un groupe OH et à un carbone aliphatique	Acide Hexanoïque(1)
CO carboxyle naphténique	CO qui est connecté à un groupe OH et à un carbone naphténique	Acide Cyclohexane carboxylique(1)
CO carboxyle benzoïque	CO qui est connecté à un groupe OH et à un carbone aromatique	Acide Benzoïque (1)
CHO carboxyle	CHO qui est connecté à un groupe OH	Acide formique (1)
CO ester aliphatique	CO qui est connecté à un atome d'oxygène et à un carbone aliphatique	Méthyl acetate (1)
CO ester naphténique	CO qui est connecté à un atome d'oxygène et à un carbone naphténique	Méthyl cyclohexanecarboxylate (1)
CO ester benzoïque	CO qui est connecté à un atome d'oxygène et à un carbone aromatique	Méthyl benzoate (1)
CHO ester	CHO qui est connecté à un atome d'oxygène	Phényl formate (1)
CH_2O formaldéhyde	Molécule de formaldéhyde	formaldéhyde

A.2 Format de présentation de la structure d'une molécule

A.2.1 Format Hudebine

Pour stocker l'information liée à la structure de la molécule, Hudebine a développé deux méthodes. La première est une méthode de stockage compacte qui garde l'information du niveau supérieur et intermédiaire de la table de connexion, tandis que la deuxième méthode, dénommée stockage détaillé, conserve l'information de tous les niveaux. Le passage d'une méthode à l'autre se fait par l'intermédiaire d'algorithmes de compactage et de décompactage. Néanmoins, ces algorithmes sont relativement simples à mettre en place pour les molécules de taille moyenne, mais très difficile voire impossible pour les molécules qui ont une taille importante, comme c'est le cas des molécules des coupes lourdes. C'est pourquoi, la méthode de stockage détaillé est la seule qui a été utilisée.

La mise en œuvre de la méthode de stockage détaillé se traduit par un fichier informatique découpé en 7 parties décrites ci-dessous :

- **Informations générales :** Dans cette partie sont fournis la date de la création du fichier, le type de stockage, le nom de la molécule (si possible), le nombre de chaque élément structural présent dans la molécule.
- **Noyaux :** Dans cette partie est fournie la description complète de chaque noyau.
- **Chaînes :** Dans cette partie est fournie la description complète de chaque chaîne.
- **Cycles :** Dans cette partie est fournie la description complète de chaque cycle.
- **Sous-Chaînes :** Dans cette partie est fournie la description complète de chaque sous-chaîne.
- **Substituants:** Dans cette partie est fournie la description complète de chaque substituant.
- **Atomes :** Dans cette partie est fournie la description complète de chaque atome.

A.2.2 Format Molfile

La méthode détaillée de Hudebine fournit toute l'information de la molécule, mais elle ne permet pas d'avoir une visualisation de la structure. C'est pourquoi, il a été rajouté un nouveau format de stockage d'information qui permet de visualiser la structure chimique par des logiciels commerciaux, comme le ChemSketch. Ce format, dénommé Molfile, est un

format standardisé développé par Dalby et coll. **[Dalby et al., 1992]** . Le fichier "Molfile" stocke l'information dans une table de connexion qui est constituée par la ligne d'information, le bloc d'atomes, le bloc de liaisons et le bloc de propriétés. La Figure A-2 présente un exemple de la table de connexion utilisée par le format molfile.

```
UNDEFINED NAME, IFP -Reconstruction Code-
IFP-RC0802100946 11.00000 0.00000
 8  9  0     0  0            0 vIFP1
   0.9507    1.6012    0.0000 C   0  0  0  0  0  0
   1.5012    0.8006    0.0000 C   0  0  0  0  0  0
   1.5012    2.4019    0.0000 C   0  0  0  0  0  0
   0.0000    1.3010    0.0000 S   0  0  0  0  0  0
   0.9507    0.0000    0.0000 C   0  0  0  0  0  0
   2.5019    1.1009    0.0000 S   0  0  0  0  0  0
   2.5019    2.1016    0.0000 C   0  0  0  0  0  0
   0.0000    0.3002    0.0000 C   0  0  0  0  0  0
 2  1  2  0    0  0
 3  1  1  0    0  0
 1  4  1  0    0  0
 5  2  1  0    0  0
 2  6  1  0    0  0
 7  3  2  0    0  0
 4  8  1  0    0  0
 8  5  2  0    0  0
 6  7  1  0    0  0
M  END
```

Bloc d'en-tête

Ligne d'information

Bloc d'atomes

Bloc de liaisons

Fin du fichier

Tableau de connections

Figure A-2. Exemple de la description d'une molécule dans un fichier Molfile.

La première partie du fichier correspond au *bloc d'en-tête*, où l'information est organisée en deux lignes de la façon suivante :

$$\overbrace{\text{UNDEFINED NAME}}^{\textit{Nom de la molécule}}$$

$$\underbrace{\text{IFP-RC}}_{\textit{Logiciel}}\ \underbrace{0802100946}_{\textit{Date/Heure}}\ \underbrace{1}_{d}\ \underbrace{1.00000}_{\textit{F. échelle}}\ \underbrace{0.00000}_{\textit{Énergie}}$$

Dans la première ligne, il est seulement défini le nom de la molécule. Dans l'exemple, le nom de la molécule est inconnu ou indéfini. La deuxième ligne fourni le nom du logiciel qui à géneré le fichier, la date et des informations complémentaires sur la molécule, comme la dimension de représentation de la structure (2D ou 3D), le facteur d'échelle et l'énergie. Le format de la deuxième ligne du bloc d'en-tête est organisé de la façon suivante :

IIPPPPPPPPMMDDYYHHmmddSSssssssssssEEEEEEEEEEEEERRRRRR

où :

- II représentent la première et la dernière initiale de l'utilisateur.
- PPPPPPPP représentent le nom du logiciel (8 caractères).

- MMDDYYHHmm correspond à la date (M/D/Y) et l'heure (H:m) de la génération du fichier (10 caractères).
- dd représente la dimension du code (2 caractères).
- SSssssssssss représentent le facteur d'échelle (12 caractères).
- EEEEEEEEEEEE représentent l'énergie (12 caractères).
- RRRRRR représente le numéro de la molécule (6 caractères).

La ligne d'information est la partie du fichier qui fournit les informations générales de la structure chimique, comme le nombre d'atomes, de liaisons, le nombre d'atomes chiraux. La version du fichier est aussi mentionnée dans cette partie. Cette ligne suit le format d'écriture suivant :

Aaabbblllfffcccsssxxxrrrpppiiimmmvvvvvv

où :

- aaa représentent le nombre d'atomes dans la molécule (certains logiciels acceptent seulement 255 atomes maximum).
- bbb représentent le nombre de liaisons dans la molécule (certains logiciels acceptent seulement 255 atomes maximum).
- lll représentent le nombre de listes d'atomes.
- fff représentent un paramètre obsolète.
- ccc spécifient si l'atome est chiral ou non. Les valeurs possibles pour ce paramètre sont 0=not chiral, 1=chiral
- sss représentent le nombre d'entrées stext.
- xxx représentent un paramètre obsolète.
- rrr représentent un paramètre obsolète.
- ppp représentent un paramètre obsolète.
- iii représentent un paramètre obsolète.
- mmm représentent nombre de lignes additionnelles de propriétés.
- vvvvvv représentent la version du format mol2D.

La ligne d'information de la Figure A-2 contient l'information suivante :

 # Atomes *# Liaisons* *lll fff ccc sss xxx rrr ppp iii mmm*

8 9 0 0 0 0 vIFP1

Version

Le bloc d'atomes est constitué principalement des coordonnées x, y et z et du symbole chimique de chaque atome de la molécule. La liste du bloc d'atomes de notre exemple commence par la ligne suivante :

$$\overbrace{0.9507}^{x}\quad \overbrace{1.6012}^{y}\quad \overbrace{0.0000}^{z}\ \overbrace{\mathrm{C}}^{aaa}\ \overbrace{0\ \ 0\ \ 0\ \ 0\ \ 0\ \ 0\qquad\qquad 0\ \ 0\ \ 0}^{ddcccssshhhbbbvvvHHHrrriiimmmnnneee}$$

Toutes les lignes du bloc d'atomes suivent le format suivant :

xxxxx.xxxxyyyyy.yyyyzzzzz.zzzz aaaddcccssshhhbbbvvvHHHrrriiimmmnnneee

où :

- x, y, z représentent les coordonnés de l'atome.
- aaa représentent le symbole de l'atome.
- dd représentent la différence de masse.
- ccc représentent la charge de l'atome
- sss représentent la parité.
- hhh spécifient le nombre d'hydrogènes dans la molécule.
- bbb ne sont pas utilisés.
- vvv représentent la valence.
- HHH spécifient le HO.
- rrr ne sont pas utilisés.
- iii ne sont pas utilisés.
- mmm représentent le numéro de l'atome dans la structure.
- nnn représentent l’inversion/rétention de la configuration.
- eee représentent le change exact de la configuration.

Si le nombre d’atomes n'est pas défini par le paramètre *mmm*, le format numérote les atomes dans l'ordre dans lequel ils sont ajoutés dans le bloc d'atomes.

La dernière partie du fichier Molfile correspond au bloc de liaison qui définit la liaison entre les atomes de la façon suivante :

$$\overbrace{\quad 2}^{1^{er}\ \text{atome}}\ \overbrace{\quad 1}^{2^{ème}\ \text{atome}}\ \overbrace{\quad 2}^{\text{Type atome}}\ \overbrace{0\qquad 0\ \ 0}^{sssxxxrrrccc}$$

L’information par rapport aux liaisons est stockée sous la forme suivante :

111222tttsssxxxrrrccc

où :

- 111 est le premier atome.
- 222 est le deuxième de l'atome.
- ttt définie le type de liaison, lesquelles peuvent être simple, double, triple, aromatique, simple ou double, simple ou aromatique ou double et aromatique. Les valeurs

- sss est une liaison stéréochimique.
- xxx n'est pas utilisé.
- rrr est la topologie de la liaison.
- ccc est la charge de l'atome.

Finalement, le fichier Molfile est terminé avec la ligne M END. Afin d'illustrer ce format, le fichier Molfile de la molécule de la Figure A-1 est montré dans la Figure A-3.

Début du fichier Molfile

```
 ACD/Labs08051201093D
37 43  0  0  0  0  0  0  0  0 38 V2000
   9.6601   -9.5704    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
   9.6601   -8.0643    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  10.9645   -7.3111    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  12.2689   -8.0641    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  12.2689   -9.5704    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  13.5735  -10.3235    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  13.5733   -7.3110    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  14.8779   -8.0641    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  14.8779   -9.5704    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  12.2689  -12.5829    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  10.9645  -11.8298    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  13.5735  -11.8298    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  14.8779  -12.5829    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  16.1825  -10.3235    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  16.1825  -11.8298    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  21.4003  -11.8295    0.0000 S   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  21.4002  -10.3235    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  22.7047   -9.5703    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  24.0092  -10.3235    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  24.0091  -11.8296    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  20.0957   -9.5703    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  20.0957   -8.0641    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  21.4002   -7.3109    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  22.7047   -8.0641    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  24.0092   -7.3109    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  25.3137   -8.0641    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  25.3137   -9.5703    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  17.4868   -9.5704    0.0000 S   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  17.4868   -8.0641    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  18.7913   -7.3109    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  18.7913   -5.8047    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
   8.3557  -10.3236    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
   7.0512   -9.5705    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
   8.3557  -11.8299    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  26.6182   -7.3109    0.0000 O   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  12.2689  -14.0892    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
  10.9645  -10.3235    0.0000 C   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
```

Suite et fin du fichier détaillé

```
 10 12  1  0  0  0  0
 11 10  1  0  0  0  0
 11 37  1  0  0  0  0
 15 14  1  0  0  0  0
  9 14  1  0  0  0  0
 13 15  1  0  0  0  0
 12 13  1  0  0  0  0
 12  6  1  0  0  0  0
  9  8  1  0  0  0  0
  7  8  2  0  0  0  0
  6  9  2  0  0  0  0
  4  7  1  0  0  0  0
  5  6  1  0  0  0  0
  3  4  1  0  0  0  0
  5  4  2  0  0  0  0
  2  3  2  0  0  0  0
 37  5  1  0  0  0  0
  1  2  1  0  0  0  0
  1 37  2  0  0  0  0
 29 30  1  0  0  0  0
 30 22  1  0  0  0  0
 23 24  2  0  0  0  0
 22 23  1  0  0  0  0
 21 17  1  0  0  0  0
 21 22  2  0  0  0  0
 27 26  1  0  0  0  0
 25 26  1  0  0  0  0
 19 27  1  0  0  0  0
 24 25  1  0  0  0  0
 18 24  1  0  0  0  0
 20 19  2  0  0  0  0
 18 19  1  0  0  0  0
 17 18  2  0  0  0  0
 16 17  1  0  0  0  0
 16 20  1  0  0  0  0
 26 35  1  0  0  0  0
 10 36  1  0  0  0  0
 29 28  1  0  0  0  0
 28 14  1  0  0  0  0
  1 32  1  0  0  0  0
 32 33  1  0  0  0  0
 32 34  1  0  0  0  0
 30 31  1  0  0  0  0

M  END
```

Figure A-3. Fichier Molfile de la molécule de la Figure A-1..

A.3 Références

[**Dalby et al., 1992**] Dalby, A., Nourse, J.G., Hounshell, W.D., Gushurst, A.K.I., Grier, D.L., … Laufer, J., "*Description of several chemical structure file formats used by computer programs developed at Molecular Design Limited,*" Journal of Chemical Information and Modeling, **32**(3), 244–255, **1992**.

[**Hudebine, 2003**] Hudebine, D., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières,*" thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, **2003**.

[**McNaught, 2006**] McNaught, A., "*The IUPAC International Chemical Identifier: InChI - A new standard for molecular informatics,*" Chemical International, **28**(6), 12–15, **2006**.

[**Weininger et al., 1989**] Weininger, D., Weininger, A., Weininger, J.L., "*SMILES. 2. Algorithm for generation of unique SMILES notation,*" Journal of Chemical Information and Modeling, **29**(2), 97–101, **1989**.

[**Weininger, 1988**] Weininger, D., "*SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules,*" Journal of Chemical Information and Modeling, **28**(1), 31–36, **1988**.

Annexe B – Calcul de propriétés des molécules et de mélange

Plan de l'annexe

L'algorithme de reconstruction moléculaire, ainsi que l'algorithme de simulation des réactions requièrent le calcul des propriétés physico-chimiques, à la fois des molécules et des mélanges, afin de pouvoir estimer les caractéristiques des coupes pétrolières et les comparer aux données expérimentales.

L'objectif de cette annexe est donc de décrire les méthodes utilisées pour calculer les propriétés des molécules et les propriétés de mélange.

B.1 Propriétés des molécules

Les propriétés physico-chimiques des corps purs sont calculées à partir de la structure chimique de la molécule. Ces propriétés peuvent être calculées soit à partir de l'inspection directe de la structure de la molécule, comme par exemple la formule chimique et la masse molaire, soit à l'aide de corrections ou de méthodes de contribution de groupe, comme la température d'ébullition ou la densité.

Les méthodes d'inspection sont en relation directe avec la structure moléculaire pour le calcul des propriétés. Ces méthodes prennent en compte la position de chaque atome dans la structure chimique pour définir certaines propriétés moléculaires. Les propriétés moléculaires calculées par inspection directe de la structure moléculaire sont résumées dans le Tableau B-1.

Les méthodes de contribution de groupes sont des méthodes corrélatives de prédictions de propriétés qui sont basées sur l'hypothèse qu'une molécule peut être décomposée en un certain nombre de groupes structuraux, comme des atomes et groupes chimiques (ester, amides, etc…) et chacun des groupes possède sa propre contribution sur les propriétés de la molécule. Les propriétés calculées par les méthodes de groupes ou par les corrélations sont listées dans le Tableau B-1.

Tableau B-1. Liste des propriétés de corps purs utilisées par les algorithmes de reconstruction moléculaire et simulation cinétique.

Inspection directe de la structure	Contribution de groupes / Corrélations	
Formule chimique	Densité	Enthalpie standard de formation
Masse molaire	Famille SARA	Énergie libre standard de formation
Famille spectrométrie de masse	Température d'ébullition	Entropie standard de formation
Famille PIONA	Température de fusion	Énergie de cohésion
RMN ^{1}H	Température critique	Teneur en carbone de Conradson
RMN ^{13}C	Pression critique	Coefficient de partition octanol/eau
Teneur en azote basique	Volume molaire critique	

B.1.1 Détermination de la formule chimique

La formule chimique fournit les types et le nombre d'atomes contenus dans la molécule. Comme il a été vu dans l'annexe A, la molécule est décrite sous la forme de table

de connexion, où tous les atomes (hors hydrogène) sont associés à un numéro d'identification et un type. Les types d'atomes permettent non seulement d'identifier les atomes, mais également de compter le nombre d'atomes d'hydrogène existants dans la molécule. La détermination de la formule chimique de la molécule se fait donc facilement par inspection de tous les atomes en regardant leur type pour ensuite incrémenter la formule chimique de la molécule.

B.1.2 Détermination de la masse molaire

Après avoir déterminé la formule chimique de la molécule, la masse molaire se calcule facilement à partir de l'équation suivante :

$$MM = \sum_i n_i MM_i \quad , i = C, H, S, N, O \qquad \text{Équation B-1}$$

où :

- MM représente la masse molaire de la molécule (g/mol).
- n_j représente le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, de soufre, d'azote et d'oxygène.
- MM_i représente la masse molaire des atomes de carbone, d'hydrogène, de soufre, d'azote et d'oxygène (g/mol).

B.1.3 Détermination de la famille de spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet de détecter les familles de molécules contenues dans la coupe pétrolière en fonction de leur rapport masse sur charge (m/e). Les types de familles chimiques de la spectroscopie de masse varient selon la technique utilisée. Dans le présent travail, les familles chimiques correspondent à celles détectées par la technique Fisher modifiée par Fafet et coll. **[Fafet et al., 1999a, 1999b]**. Le Tableau B-2 résume les familles chimiques détectées à partir de la technique Fisher.

La détermination de la famille de spectrométrie à laquelle appartient la molécule se fait directement à l'aide de la formule chimique. Dans la pratique, la formule chimique permet de déterminer le nombre d'atomes de soufre (X) et la valeur Z à partir de l'équation suivante :

$$Z = n_H - 2n_C \qquad \text{Équation B-2}$$

où :

- Z représente le terme caractéristique d'une famille de spectrométrie de masse
- n_H représente le nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule
- n_C représente le nombre d'atomes de carbone dans la molécule

Tableau B-2. Liste des familles chimiques de spectroscopie de masse identifiées par la technique Fisher modifiée par Fafet et coll. **[Fafet et al., 1999, 1999]**.

Saturés et aromatiques (CnH2n+Z)		**Dérivés de soufrés (CnH2n+ZSx)**		
Désignation des familles	**Z**	**Désignation des familles**	**Z**	X
0 - inconnue	-	19 - Sulfures et mercaptans	+2	1
1 - Paraffines	+2	20 - $C_nH_{2n}S$	0	1
2 - Monocycloparaffines	0	21 - $C_nH_{2n-2}S$	-2	1
3 - Dicycloparaffines	-2	22 - Thiophènes	-4	1
4 - Tricycloparaffines	-4	23 - $C_nH_{2n-6}S$	-6	1
5 - Alkylbenzènes	-6	24 - $C_nH_{2n-8}S$	-8	1
6 - Indanes et Tétralines	-8	25 - Benzothiophènes	-10	1
7 - Indènes et Dinaphténo-benzene	-10	26 - $C_nH_{2n-12}S$	-12	1
8 - Naphtalènes	-12	27 - $C_nH_{2n-14}S$	-14	1
9 - Acénaphtènes et diphényles	-14	28 - Dibenzothiophènes	-16	1
10 - Acénaphtylènes et fluorènes	-16	29 - $C_nH_{2n-18}S$	-18	1
11 - Phénanthrènes et Anthracènes	-18	30 - $C_nH_{2n-20}S$	-20	1
12 - Naphtèno-phénanthrènes	-20	31 - Tribenzothiophènes	-22	1
13 - Pyrènes	-22	32 - $C_nH_{2n-24}S$	-24	1
14 - Chrysènes	-24	33 - $C_nH_{2n-26}S$	-26	1
15 - Dinaphtalènes	-26	34 - $C_nH_{2n-28}S$	-28	1
16 - Perylènes	-28	35 - $C_nH_{2n-30}S$	-30	1
17 - Dibenzanthracènes	-30	36 - Polyaromatiques soufrés	-32 et plus	1
18 - Polyaromatiques	-32 et plus	37 - $C_nH_{2n-20}S_2$	-20	2
		38 - $C_nH_{2n-22}S_2$	-22	2
		39 - $C_nH_{2n-24}S_2$	-24	2
		40 - $C_nH_{2n-26}S_2$	-26	2
		41 - $C_nH_{2n-28}S_2$	-28	2
		42 - $C_nH_{2n-30}S_2$	-30	2
		43 - Polyaromatiques disoufrés	-32 et plus	2

A partir du nombre d’atomes de soufre et de la valeur Z, il est facile d'identifier la famille de spectrométrie de masse qui contient la molécule. Dans le cas où la molécule possède des atomes d’azote et d’oxygène ou lors que le nombre d’atomes de soufre est supérieur à deux, la molécule est classée dans la famille inconnue.

B.1.4 Détermination de la famille PIONA

L’analyse PIONA classe les molécules de la coupe pétrolière en 5 familles selon leur structure : Paraffines (P), Isoparaffines (I), Oléfines (O), Naphtènes (N) et Aromatiques (A).

Lorsque la molécule est décrite par une matrice de connexion avec 3 niveaux de détail, la détermination de la famille PIONA se fait facilement à partir du nombre de noyaux, le type de chaînes et le type de cycles de la molécule. La Figure B-1 illustre l'algorithme utilisé pour déterminer la famille PIONA à laquelle appartient la molécule. Dans ce calcul, les hétérocycliques (thiophènes, pyridine, pyrrole et furane) sont considérés comme des aromatiques.

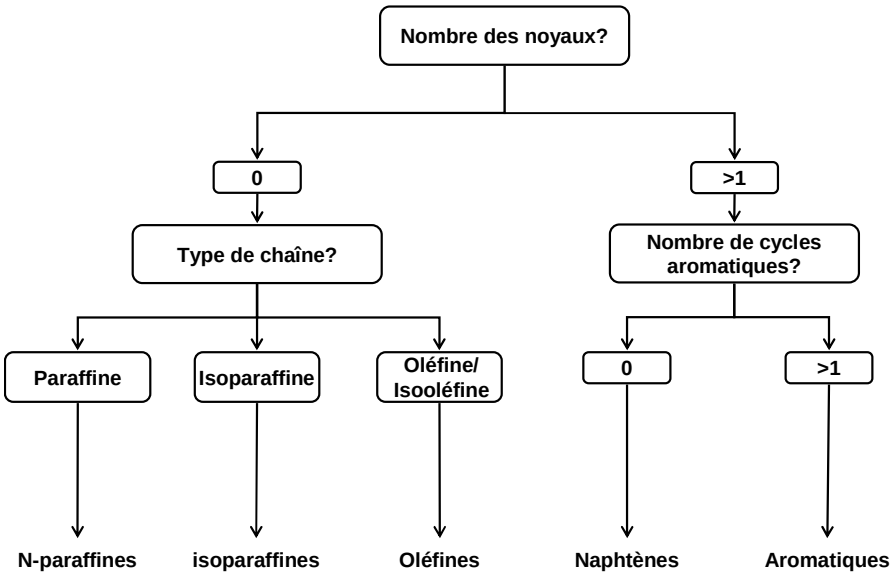


Figure B-1. Algorithme utilisé pour la détermination de la famille PIONA de la molécule.

Tableau B-3. Liste des 12 familles PIONA

Familles classiques	Familles élémentaires
Famille inconnue	-
N-paraffines	Normales paraffines
isoparaffines	Méthylparaffines Diméthylparaffines Autres paraffines
oléfines	Normales oléfines Méthyloléfines Diméthyloléfines Cyclooléfines Autres oléfines
Naphtènes	Naphtènes
Aromatiques	Aromatiques

Dans certains cas, il est nécessaire d'avoir plus de détail que ceux donnés par les familles classiques. Dans le présent modèle, les familles élémentaires ne sont donc pas les 5 familles classiques, mais les 12 familles décrites dans le Tableau B-3.

B.1.5 Détermination des signatures RMN ^{13}C

L'analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'isotope ^{13}C permet d'identifier les différents types d'atomes de carbone dans la structure de la molécule à partir des déplacements chimiques de ces atomes dans le spectre de RMN. Le Tableau B-4 fournit la liste des types de carbones qui se trouvent dans les spectres de RMN ^{13}C obtenus à l'IFP Énergies nouvelles.

Afin de déterminer les différents types de carbone existants dans la molécule, chaque type d'atome de carbone est associé à une signature de RMN ^{13}C, comme illustré dans le Tableau B-6. Cette correspondance a été effectuée en accord avec les valeurs de déplacements chimiques définis par les analystes de l'IFP Énergies nouvelles. Á partir de la table de correspondances, il suffit d'examiner les atomes de carbone contenus dans la molécule pour déterminer les signatures RMN ^{13}C.

Tableau B-4. Liste des types de carbone détectés par la RMN ^{13}C

Signatures de RMN ^{13}C	Description
C indéfini	Carbone non détecté par la RMN ^{13}C.
CH_3 aliphatique	Carbone primaire qui appartient à une chaîne aliphatique.
CH_2 aliphatique	Carbone secondaire qui appartient à une chaîne aliphatique.
CH aliphatique	Carbone tertiaire qui appartient à une chaîne aliphatique.
C aliphatique	Carbone quaternaire qui appartient à une chaîne aliphatique.
CH_2 naphténique	Carbone secondaire qui appartient à un cycle naphténique.
CH naphténique	Carbone tertiaire qui appartient à un cycle naphténique.
C naphténique	Carbone quaternaire qui appartient à un cycle naphténique.
CH aromatique	Carbone qui appartient à un cycle aromatique et qui est relié à deux carbones aromatiques.
C aromatique condensé	Carbone qui appartient à un cycle aromatique et qui est relié à trois carbones aromatiques.
C aromatique substitué	Carbone qui appartient à un cycle aromatique et qui est relié à deux carbones aromatiques et un carbone aliphatique ou naphténique.

B.1.6 Détermination des signatures de RMN ^{1}H

L'analyse de RMN du proton d'hydrogène est similaire à celle de la RMN de l'isotope ^{13}C. Cette analyse quantifie et identifie les atomes d'hydrogène dans la structure chimique de la molécule. Le Tableau B-5 fournit les signatures de RMN ^{1}H, ainsi que leur description.

Tableau B-5. .Liste des types d'hydrogène détectés par la RMN ^{1}H.

Signatures de RMN ^{1}H	Description
H indéfini	Hydrogène non détecté par la RMN ^{1}H.
H monoaromatique	Hydrogènes qui sont portés par des atomes de carbone d'un cycle aromatique. Ce cycle doit appartenir à un noyau monoaromatique.
H diaromatique	Hydrogènes qui sont portés par des atomes de carbone de cycles aromatiques. Ces cycles doivent appartenir à un noyau polyaromatique.
H_α	Hydrogènes qui sont portés par des atomes de carbone situés en position α des cycles aromatiques
H_γ	Hydrogènes qui sont portés par de CH_3 situés en position γ, et au delà, des cycles aromatiques
H_β	Hydrogènes qui sont portés par CH et CH_2 des chaînes situés en position β, et au delà des cycles aromatiques ou porté par CH_3 en position β.

Comme dans le cas des signatures de RMN ^{13}C, tous les types d'atomes, y compris les hétéroatomes, sont associés à une signature de RMN ^{1}H, comme montré dans le Tableau B-6 La correspondance entre les types d'atomes et les signatures de RMN ^{1}H a été effectuée selon les valeurs de déplacements définis par l'IFP Énergies nouvelles. Cette correspondance permet de déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène de chaque type de signature en regardant le type de chaque atome. Il existe cependant des types d'atomes, comme le CH_3 aliphatique, qui peuvent donner différents types de signature selon sa position dans la molécule. Dans ce cas, il faut non seulement examiner l'atome lui-même, mais également observer leurs voisins pour pouvoir affiner la détermination.

Tableau B-6. Correspondance entre les types d'atomes et les signatures RMN ^{13}C et ^{1}H

Type d'atome	Signature RMN ^{13}C	Signature RMN ^{1}H
CH_4	CH_3 aliphatique	H_α
CH_3 aliphatique	CH_3 aliphatique	H_α ou H_β ou H_γ
CH_2 aliphatique	CH_2 aliphatique	H_α ou H_β
CH aliphatique	CH aliphatique	H_α ou H_β
C aliphatique	C aliphatique	Pas d'atomes d'hydrogène
CH_2 naphténique	CH_2 naphténique	H_α ou H_β
CH naphténique substitué	CH naphténique	H_α ou H_β
CH naphténique condensé	CH naphténique	H_α ou H_β
C naphténique bisubstitué	C naphténique	Pas d'atomes d'hydrogène
C naphténique condensé et substitué	CH naphténique	Pas d'atomes d'hydrogène
CH_2 oléfinique	CH aromatique	H indéfini
CH oléfinique	CH aromatique	H indéfini
C oléfinique	C aromatique substitué	Pas d'atomes d'hydrogène
C dioléfinique	C aromatique substitué	Pas d'atomes d'hydrogène
CH cyclooléfinique	CH aromatique	H indéfini

C cyclooléfinique condensé	C aromatique condensé	Pas d'atomes d'hydrogène
C cyclooléfinique substitué	C aromatique substitué	Pas d'atomes d'hydrogène
CH triple liaison	C indéfini	H_α
C triple liaison	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CH aromatique	CH aromatique	H mono ou diaromatique
C aromatique substitué	C aromatique substitué	Pas d'atomes d'hydrogène
C aromatique cond. périphérique	C aromatique condensé	Pas d'atomes d'hydrogène
C aromatique cond. interne	C aromatique condensé	Pas d'atomes d'hydrogène
C aromatique cond. périph. naphtène	C aromatique substitué	Pas d'atomes d'hydrogène
C aromatique cond. interne naphtène	C aromatique condensé	Pas d'atomes d'hydrogène
C aromatique cond. interne binaphtène	C aromatique substitué	Pas d'atomes d'hydrogène
C aromatique biphényle	C aromatique substitué	Pas d'atomes d'hydrogène
SH aliphatique	Pas d'atomes de carbone	H_β
SH naphténique	Pas d'atomes de carbone	H_β
SH thiophénolique	Pas d'atomes de carbone	H_α
S sulfure aliphatique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
S sulfure naphténique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
S sulfure benzoïque	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
S sulfure cyclique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
S thiophénique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
S disulfure aliphatique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
S disulfure naphténique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
S disulfure benzoïque	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
SH disulfure	Pas d'atomes de carbone	H_β
NH_2 aliphatique	Pas d'atomes de carbone	H_β
NH_2 naphténique	Pas d'atomes de carbone	H_β
NH_2 benzoïque	Pas d'atomes de carbone	H_α
NH aliphatique	Pas d'atomes de carbone	H_β
NH naphténique	Pas d'atomes de carbone	H_β
NH benzoïque	Pas d'atomes de carbone	H_α
N aliphatique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
N naphténique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
N benzoïque	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
NH cyclique	Pas d'atomes de carbone	H_β
N cyclique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
N pyridinique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
NH pyrrolique	Pas d'atomes de carbone	H indéfini
N pyrrolique substitué	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
OH aliphatique	Pas d'atomes de carbone	H_α
OH naphténique	Pas d'atomes de carbone	H_α

OH phénolique	Pas d'atomes de carbone	H_α
OH carboxyle	Pas d'atomes de carbone	H indéfini
O éther aliphatique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O éther naphténique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O éther benzoïque	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O éther cyclique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O furanique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O peroxyde aliphatique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O peroxyde naphténique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O peroxyde benzoïque	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
OH peroxyde	Pas d'atomes de carbone	H_β
O ester aliphatique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O ester naphténique	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O ester benzoïque	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
O carbonyle	Pas d'atomes de carbone	Pas d'atomes d'hydrogène
CHO aldéhyde aliphatique	C indéfini	H indéfini
CHO aldéhyde naphténique	C indéfini	H indéfini
CHO aldéhyde benzoïque	C indéfini	H indéfini
CO carbonyle aliphatique	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CO carbonyle naphténique	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CO carbonyle benzoïque	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CO carboxyle aliphatique	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CO carboxyle naphténique	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CO carboxyle benzoïque	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CHO carboxyle	C indéfini	H indéfini
CO ester aliphatique	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CO ester naphténique	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CO ester benzoïque	C indéfini	Pas d'atomes d'hydrogène
CHO ester	C indéfini	H indéfini
CH_2O formaldéhyde	C indéfini	H indéfini

B.1.7 Détermination de la famille SARA

L'analyse SARA classe les molécules de la coupe pétrolière selon leur solubilité et leur polarité en quatre familles : Saturés (S), Aromatiques (A), Résines (R) et Asphaltenes (A). Cette séparation est faite par une technique de précipitation /chromatographie liquide sans normes pétrolières spécifiques. Les résultats dépendent donc fortement des conditions opératoires (solvants, températures, temps de rétentions, etc..) et du laboratoire qui effectue

l'analyse. C'est pourquoi, la distinction entre les différentes familles SARA n'est pas aussi simple que dans le cas des familles PIONA.

Pour déterminer la famille SARA de chaque molécule, une nouvelle approche à été développée, laquelle est basée sur le diagramme de phases solvant/résidu développée par Wiehe **[Wiehe, 1994, Process Chemistry of Petroleum Macromolecules, 2008]**. Ce diagramme permet de séparer les asphaltènes des autres familles SARA selon le poids moléculaire et la teneur en hydrogène de la molécule. Néanmoins, Gray**[Gray, 2003]** a montré que la ligne qui délimite la zone de la solubilité en n-heptane, autrement dit le domaine des asphaltènes, n'est pas clairement définie, c'est pourquoi il a proposé une nouvelle ligne de solubilité en n-heptane. Afin de pouvoir classer les molécules dans toutes les familles SARA, le diagramme de Wiehe a été adapté, donnant dans le diagramme illustré dans la Figure B-2. La ligne de solubilité en n-heptane (ligne 1 de la Figure B-2) a été ajustée entre la ligne proposée par Wiehe et celle de Gray en utilisant l'équation suivante :

$$H_{Lim} = 14 - \frac{11300}{MM + 800} \qquad \text{Équation B-3}$$

où :

- H_{Lim} représente la valeur limite de la teneur en hydrogène
- MM représente la valeur de la masse molaire de la molécule.

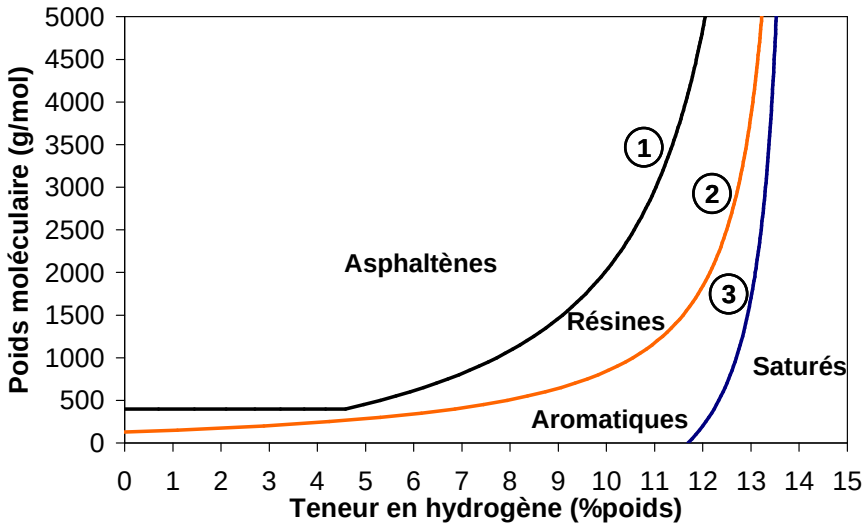


Figure B-2. Représentation du diagramme utilisé pour classifier les molécules dans les familles SARA

Il a été également imposé que la masse molaire d'une molécule d'asphaltène ne peut pas être inferieur à 400 g/mol. Pour délimiter la région des autres familles SARA, 2 autres lignes ont été rajoutées au diagramme de phase de Wiehe. La frontière entre les résines et les aromatiques (ligne 2 de la Figure B-2) est décrite par l'Équation B-4, tandis que l'Équation B-5 définie la frontière entre les molécules aromatiques et les molécules saturées (ligne 3 de la Figure B-2).

$$H_{Lim} = 14 - \frac{4000}{MM + 160} \qquad \text{Équation B-4}$$

$$H_{Lim} = 14 - \frac{3000}{MM + 1300} \qquad \text{Équation B-5}$$

En plus de ce diagramme, deux hypothèses ont été considérées dans la nouvelle approche :

- Toutes les molécules qui ne contiennent pas de cycle aromatique (benzènes et hétérocycliques) sont classées dans la famille des saturés
- Les molécules classées dans la famille des aromatiques ne peuvent pas contenir plus de 0,1% (% poids) d'azote. Cette hypothèse est basée sur la faible teneur en azote systématiquement indiquée par les analyses élémentaires.

B.1.8 Détermination de la température d'ébullition

La température d'ébullition d'une molécule ne se déduit pas directement de sa structure moléculaire, mais on peut l'estimer indirectement à l'aide de méthodes de contributions de groupes. Dans le présent modèle, la température d'ébullition peut être estimée par six méthodes des contributions de groupes : Joback**[Joback & Reid, 1987]**, Stein**[Stein & Brown, 1994]**, Constantinou et Gani**[Constantinou & Gani, 1994]** ,Marrero et Pardillo**[Marrero-Morejón & Pardillo-Fontdevila, 1999]**, Praunsnitz et Coll.**[Macknick & Prausnitz, 1979]** et Hudebine et Wahl **[Hudebine, 2003]**. Après comparaison des six méthodes, Hudebine **[Hudebine, 2003]** a montré que la méthode Hudebine et Wahl permet d'estimer la température d'ébullition avec une précision supérieure (Erreur relative moyenne = 1.12 %) par rapport aux autres méthodes (Erreur relative moyenne = 1.6 - 4 %). C'est pourquoi, il a été décidé d'utiliser exclusivement la méthode Hudebine et Wahl pour estimer la température d'ébullition des molécules.

La méthode Hudebine et Wahl calcule la température d'ébullition des corps purs à l'aide de 34 groupes structuraux en utilisant l'équation suivante :

$$\exp\left(T_b / T_{b,0} \right) = \sum_i \left(n_i \Delta T_{b,i} \right) + F_{T_b} \qquad \text{Équation B-6}$$

où :

- T_b représente la température d'ébullition (K).
- $T_{b,0}$ représente un paramètre ajustable (K) [$T_{b,0}$ = 307.63 K]
- n_i représente le nombre de groupes de contribution du groupe structural i.

- $\Delta T_{b,i}$ représente la valeur du groupe de contribution du groupe structural i pour la température d'ébullition.
- F_{Tb} représente un facteur correctif à la température d'ébullition qui est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$F_{T_b} = 0.52409 \exp(0.59330\, N_R) \qquad \text{Équation B-7}$$

où :

- N_R représente le nombre de cycles contenus dans la molécule.

Cette méthode a été développée pour des molécules hydrocarbonées et soufrées. Cependant, les coupes lourdes contiennent également des molécules azotées et oxygénées. Ainsi, dans le présent travail, la méthode de contribution a été étendue aux composés azotés et oxygénés. Pour cela, les bases de données thermodynamiques DIADEM (Design Institute for Physical Properties) et TRC (Thermodynamic Research Center) ont été utilisées afin de créer la base de calibration de la température d'ébullition, résultant dans une base de 2297 molécules. Le nombre de groupes structuraux, qui correspondent au types d'atomes de la molécule, a augmenté de 34 à 84 dont leur valeur est résumée dans le Tableau B-7. La Figure B-3 montre un diagramme de parité pour le calcul de la température d'ébullition pour ces molécules.

Les erreurs statistiques de la méthode sont : l'erreur relative moyenne est de 1,4%, l'erreur absolue moyenne de 7 K et l'écart type de 10 K. Ces résultats montrent que la méthode prédit bien la température d'ébullition des molécules qui présentent des températures jusqu'à 830 K (550°C). Ce dernier point est un facteur limitant pour la reconstruction des résidus sous vide étant donné qu'il est connu que les molécules ont des points d'ébullition au dessus de cette température. Néanmoins, aucune méthode de contribution de groupes ne présente une gamme d'application au-delà de cette température. Par conséquent, cette méthode a été utilisée dans le présent travail.

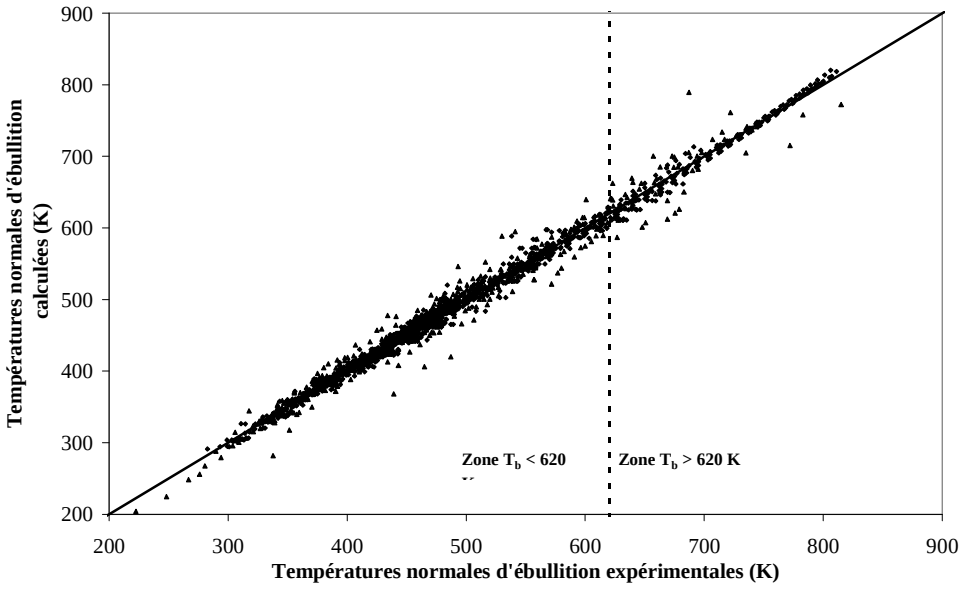


Figure B-3. Diagramme de parité du calcul de la température d'ébullition des corps purs par la méthode Hudebine et Wahl modifiée.

Une dernière modification a été introduite à la méthode Hudebine et Wahl concernant le facteur correctif. Le facteur correctif améliore l'estimation pour des molécules avec un faible nombre de cycles, mais introduit d'énormes écarts lorsque la molécule possède un nombre important de cycles. Ce fait est expliqué par la forme exponentielle du facteur correctif. Afin de réduire ces écarts, le facteur correctif a été ajusté avec une nouvelle expression en utilisant une base de calibration qui contient des molécules dont le nombre de cycles varie entre 0 et 6. Le facteur correctif est actuellement calculé à partir de l'équation suivante :

$$F_{T_b} = 0.2285 N_R^2 + 0.4678 N_R \qquad \text{Équation B-8}$$

Tableau B-7. Les groupes structuraux et leurs contributions pour l'estimation de la température d'ébullition et de la densité à 20°C

Nom du groupe structural	Valeur de la contribution	
	Température d'ébullition (K)	Densité (cm^3/mol)
CH_3 aliphatique	0.8758	32.14
CH_2 aliphatique	0.3101	16.38
CH aliphatique	-0.3343	-0.93
C aliphatique	-0.9261	-19.45
CH_2 naphténique	0.3852	13.93
CH naphténique substitué	-0.2519	-1.16
CH naphténique condensé	-0.1343	-3.98
C naphténique bisubstitué	-0.9841	-15.89

C naphténique condensé et substitué	-0.8246	-18.28
CH_2 oléfinique	0.8639	29.70
CH oléfinique	0.3232	13.55
C oléfinique	-0.2574	-4.12
C dioléfinique	0.4095	8.79
CH cyclooléfinique	0.3702	10.97
C cyclooléfinique condensé	-0.0502	-6.85
C cyclooléfinique substitué	-0.2255	-4.03
CH triple liaison	0.8041	25.79
C triple liaison	0.3850	8.85
CH aromatique	0.3814	11.22
C aromatique substitué	-0.1494	-6.15
C aromatique condensé périphérique	0.0067	-7.74
C aromatique condensé interne	-0.3995	-10.97
C aromatique condensé périphérique naphtène	0.0067	-7.74
C aromatique condensé interne naphtène	-0.3995	-10.97
C aromatique condensé interne binaphtène	0.0067	-7.74
C aromatique biphényle	-0.1494	-6.15
SH aliphatique	1.5323	28.67
SH naphténique	1.3995	29.27
SH thiophénolique	1.5191	27.55
S sulfure aliphatique	0.9281	12.53
S sulfure naphténique	1.0168	9.81
S sulfure benzoïque	0.8741	12.34
S sulfure cyclique	1.2553	11.99
S thiophénique	0.7137	12.46
S disulfure aliphatique	0.7424	14.53
S disulfure naphténique	0.7154	9.81
S disulfure benzoïque	0.6883	12.34
SH disulfure	1.5323	28.67
NH_2 aliphatique	1.3653	18.07
NH_2 naphténique	1.1798	19.48
NH_2 benzoïque	1.7276	17.05
NH aliphatique	0.5954	8.58
NH naphténique	0.4497	5.99
NH benzoïque	1.1877	3.80
N aliphatique	-0.3200	-4.81
N naphténique	-0.3042	-4.81
N benzoïque	0.0221	-12.75
NH cyclique	0.6033	2.23

N cyclique	-0.2623	-6.38
N pyridinique	0.6455	-2.30
NH pyrrolique	1.1069	-1.12
N pyrrolique substitué	0.1913	-13.21
OH aliphatique	1.6224	11.73
OH naphténique	1.2554	5.11
OH phénolique	1.5741	16.29
OH carboxyle	0.0000	0.00
O éther aliphatique	0.3232	5.61
O éther naphténique	0.2409	5.61
O éther benzoïque	0.3936	3.07
O éther cyclique	0.4963	0.69
O furanique	0.2540	14.63
O peroxyde aliphatique	0.1952	12.26
O peroxyde naphténique	0.1952	12.26
O peroxyde benzoïque	0.1952	9.72
OH peroxyde	1.6224	11.73
O ester aliphatique	0.5522	12.74
O ester naphténique	0.3205	13.38
O ester benzoïque	0.7520	11.71
O carbonyle	0.0000	0.00
CHO aldéhyde aliphatique	1.6035	25.29
CHO aldéhyde naphténique	1.5538	26.69
CHO aldéhyde benzoïque	1.6330	25.97
CO carbonyle aliphatique	1.0150	10.09
CO carbonyle naphténique	0.8815	10.09
CO carbonyle benzoïque	0.9556	9.38
CO carboxyle aliphatique	2.7724	26.95
CO carboxyle naphténique	3.0154	26.95
CO carboxyle benzoïque	2.7024	26.95
CHO carboxyle	0.4196	7.35
CO ester aliphatique	0.4302	7.35
CO ester naphténique	0.2877	9.18
CO ester benzoïque	1.0910	21.30

B.1.9 Détermination de la densité

Comme pour la température d'ébullition, la densité est déterminée à l'aide d'une méthode de contribution de groupes. Le modèle est capable d'estimer cette propriété à travers six méthodes différentes : Hirsch **[Hirsch, 1970]**, Girolami **[Girolami, 1994]**,

Constantinou et Gani **[Constantinou & Gani, 1994]**, Tu**[Tu & Lay, 1990]** et Hudebine et Wahl**[Hudebine, 2003]**. Hudebine a également montré que la méthode de Hudebine et Wahl est plus précise (Erreur relative moyenne = 1.13 %) que les autres méthodes (Erreur relative moyenne = 1.8 – 6.8 %). Dans la présente thèse, la densité de corps purs a été exclusivement estimée à partir de la méthode Hudebine et Wahl.

Cette méthode, comme les autres, estime la densité à partir du volume molaire de la molécule. En effet, la densité est le ratio de la masse molaire de la molécule sur son volume molaire. La méthode de Hudebine et Wahl estime donc la valeur de densité à 20° à partir de l'équation suivante :

$$d = \frac{MM}{V_m} = \frac{MM}{\sum_i n_i \Delta V_{m,i} + F_{V_m}} \qquad \text{Équation B-9}$$

où :

- d représente la densité de la molécule à 20° (g/cm^3).
- MM représente la masse molaire de la molécule (g/mol).
- V_m représente le volume molaire de la molécule (cm^3/mol).
- ni représente le nombre de groupes de contribution du groupe structural i.
- $\Delta V_{m,i}$ représente la valeur du groupe de contribution du groupe structural i pour le volume molaire. (cm^3/mol).
- F_{Vm} représente un facteur correctif au volume molaire qui est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$F_{V_m} = 25 \cdot N_R \qquad \text{Équation B-10}$$

où :

- N_R représente le nombre de cycles contenus dans la molécule.

De la même manière que pour la température d'ébullition, la méthode Hudebine et Wahl a été étendue aux composés azotés et oxygénés. Après avoir introduit les nouveaux groupes structuraux, une optimisation a été réalisée en utilisant une base de calibration de densités à 20° de 2164 corps purs afin de déterminer les valeurs de contribution pour chaque groupe. La base de calibration des molécules a été obtenue par une compilation des données thermodynamiques de la base de données DIADEM (Design Institute for Physical Properties) et de la base TRC (Thermodynamic Research Center). Les valeurs des contributions des groupes, après optimisation, sont listées dans le Tableau B-7.

La méthode fournit des résultats très satisfaisants qui sont justifiés par leurs erreurs stastisques : l'erreur relative moyenne est de 1,35 %, l'erreur absolue moyenne est de 0,01 g/cm^3 et l'écart type est de 0,04 g/cm^3. La Figure B-4 illustre ces résultats par un diagramme de parité de la densité calculée pour 2164 molécules.

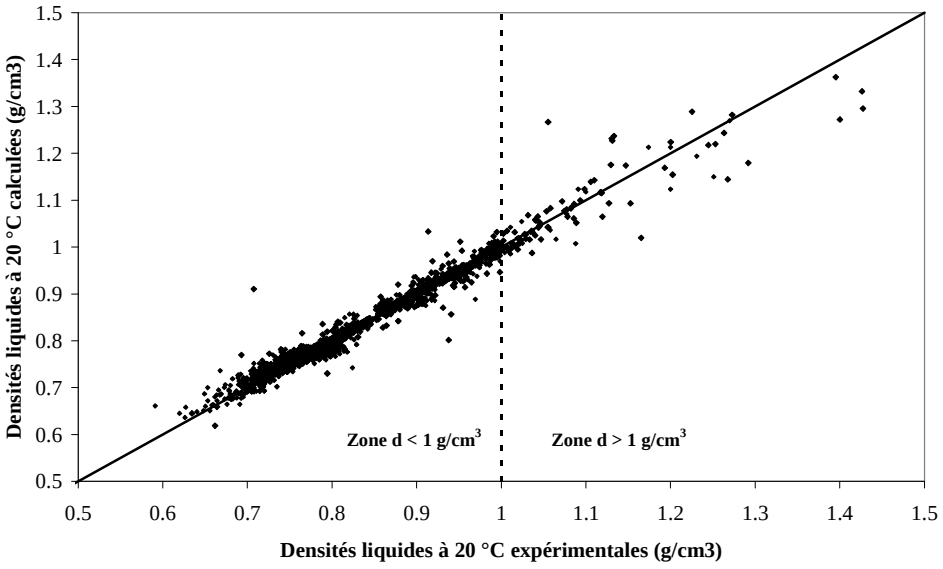


Figure B-4. Diagramme de parité du calcul de la densité à 20°C des corps purs par la méthode Hudebine et Wahl modifiée.

B.1.10 Détermination de la teneur en carbone de Conradson

La teneur en carbone de Conradson (Conradson Carbon residue - CCR) est une technique analytique de détermination de la teneur en composés non-volatiles, traditionnellement désignés carbone résiduel (CR). La technique analytique consiste à évaporer la coupe pétrolière en l'absence d'air par la méthode de Conradson (ASTM D189). Il existe d'autres méthodes, comme la méthode de Ramsbottom (ASTM D524), pour mesurer la teneur en carbone résiduel. Néanmoins, la valeur CR mesurée varie selon la méthode utilisée. C'est pourquoi, la teneur mesurée par la méthode de Conradson est désignée CCR et la teneur obtenue par la méthode de Ramsbottom est désignée carbone de Ramsbottom (RCR)

Les composés non-volatiles possèdent une structure fortement aromatique et très condensée. Ainsi, les coupes pétrolières avec une teneur en carbone aromatiques importante et une faible quantité d'hydrogène conduisent plus facilement à la formation de carbone résiduel. Une grande valeur en carbone de Conradson est synonyme d'un produit pétrolier de basse qualité avec une teneur faible en hydrogène. C'est pourquoi, le CCR est particulièrement important dans la mesure de la qualité des pétroles bruts ou des coupes pétrolières lourdes parce qu' elles ont une teneur en carbone aromatique plus importante que celle des coupes légères, tels que les naphtas et les essences.

Dans le présent travail, la CCR est calculée par une corrélation développée par Wiehe **[Process Chemistry of Petroleum Macromolecules, 2008]**. Cette méthode corrèle la CCR avec la teneur en hydrogène de la molécule (H) à travers l'équation suivante :

$$CCR = \frac{1-(H-3{,}8)}{(11{,}6-3{,}8)}100 \qquad \text{Équation B-11}$$

où :

- CCR représente la teneur en carbone de Conradson (% en poids).
- H représente la teneur en hydrogène de la molécule (% en poids).

La teneur en CCR est déterminée uniquement pour la molécule dont le point d'ébullition est supérieur à 550°C. Cette condition est imposée par la technique analytique.

B.1.11 Détermination d'autres propriétés de corps purs

Afin d'enrichir le modèle, certaines propriétés moléculaires ont été introduites dans celui-ci. Même si ces propriétés ne sont pas actuellement utilisées, la connaissance de ces valeurs peut être importante pour améliorer la prédiction des propriétés ou aider à la prédiction de certains paramètres du modèle, comme les constantes cinétiques ou constantes d'équilibre. Les propriétés rajoutées, ainsi que les méthodes de contributions de groupes utilisées pour prédire leurs valeurs, sont listées dans le Tableau B-8.

Tableau B-8. Liste des propriétés introduites dans le modèle des méthodes utilisées pour estimer leurs valeurs.

Propriétés	Méthode de contribution
Température de fusion	Joback **[The properties of gases and liquids, 2000]**
Température critique	Joback **[The properties of gases and liquids, 2000]**
Pression critique	Joback **[The properties of gases and liquids, 2000]**
Volume molaire critique	Joback **[The properties of gases and liquids, 2000]**
Enthalpie standard de formation	Joback **[The properties of gases and liquids, 2000]**
Énergie libre standard de formation	Joback **[The properties of gases and liquids, 2000]**
Entropie standard de formation	Joback **[The properties of gases and liquids, 2000]**
Énergie de cohésion	Fedors**[Fedors, 1974]**
	Marrero et Gani **[Marrero & Gani, 2002]**
Coefficient de partage octanol/eau	Meylan **[Meylan & Howard, 1995]**
	Wang **[Wang et al., 1997]**

B.2 Propriétés de mélange

Les propriétés du mélange sont calculées à partir des fractions molaires et des propriétés des molécules. La plupart des propriétés de mélange sont calculées à travers une loi de mélange linéaire. D'autres propriétés, comme la densité moyenne ou la distillation, nécessitent l'utilisation d'hypothèses simplificatrices. Les propriétés de mélange calculées par le modèle sont listées dans le Tableau B-9.

Tableau B-9. Propriétés de mélange possibles de calculées dans le modèle

Propriétés de mélange	
Analyse élémentaire (C, H, S, N, O)	SARA
Masse molaire moyenne	RMN ^{13}C et ^{1}H
Densité moyenne	Distillation normale
Spectrométrie de masse	Distillation simulée
PIONA	Teneur en carbone de Conradson

B.2.1 Détermination de l'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire fournit la composition élémentaire, autrement dit la fraction (atomique ou massique) moyenne des atomes existants dans une coupe pétrolière. Cette propriété se détermine à partir de la formule chimique et la fraction des molécules. D'abord, l'analyse élémentaire de chaque molécule i est calculé par les équations suivantes :

$$\%pX_i = \frac{M_X\ nX_i}{\sum_X M_X\ nX_i}.100 \quad , X = C, H, S, N, O \qquad \text{Équation B-12}$$

$$\%aX_i = \frac{nX_i}{\sum_X nX_i}.100 \quad , X = C, H, S, N, O \qquad \text{Équation B-13}$$

où :

- $\%p\ X_i$ représente le pourcentage poids de l'élément X dans la molécule i.
- $\%a\ X_i$ représente le pourcentage atomique de l'élément X dans la molécule i.
- M_x représente la masse molaire de l'élément X (g/mol)
- nX_i représente le nombre d'atomes de l'élément X dans la molécule i.

Par la suite, l'analyse élémentaire du mélange se détermine par combinaison linéaire des analyses élémentaires des différentes molécules :

$$\%pX = \sum_{i}^{N} w_i \ \%pX_i \qquad \text{Équation B-14}$$

$$\%aX = \sum_{i}^{N} x_i \ \%aX_i \qquad \text{Équation B-15}$$

où :

- %p X représente le pourcentage poids de l'élément X pour le mélange.
- %a X représente le pourcentage atomique de l'élément X pour le mélange.
- w_i représente la fraction massique de la molécule i.
- x_i représente la fraction molaire de la molécule i
- N représente le nombre de molécules dans le mélange.

B.2.2 Détermination de la masse molaire moyenne

La masse molaire moyenne du mélange se calcule par une loi de mélange linéaire utilisant les masses molaires de différentes molécules :

$$MM = \sum_{i=1}^{N} x_i \, MM_i \qquad \text{Équation B-16}$$

où :

- MM représente la masse molaire moyenne du mélange (g/mol).
- x_i représente la fraction molaire de la molécule i.
- MM_i représente la masse molaire de la molécule i.
- N représente le nombre de molécules du mélange.

B.2.3 Détermination de la densité moyenne

Comme il a été vu précédemment, la densité est le ratio de la masse molaire sur le volume molaire. Ainsi, pour calculer la densité moyenne il est nécessaire de connaitre la masse molaire moyenne et le volume molaire moyen. Si la masse molaire moyenne peut être estimée par une combinaison linéaire des masses molaires des molécules contenues dans le mélange, ce n'est pas le cas du volume molaire moyen. En effet, il existe des volumes molaires d'excès qui sont liés aux interactions entre les molécules. Pour tenir compte de cet effet, Hudebine a proposé de calculer la densité moyenne à partir de l'équation suivante :

$$d = \frac{MM}{V_m} - 0{,}0113 = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \, MM_i}{\sum_{i=1}^{N} x_i \, V_{m,i}} - 0{,}0113 \qquad \text{Équation B-17}$$

où :

- d représente la densité moyenne à 20°C du mélange (g/cm^3)
- MM représente la masse molaire moyenne du mélange (g/mol).
- V_M représente le volume molaire moyen masse du mélange (cm^3/mol).
- x_i représente la fraction molaire de la molécule i dans le mélange.
- MM_i représente la masse molaire de la molécule i.
- $V_{M,i}$ représente le volume molaire de la molécule i.
- N représente le nombre de molécules du mélange.

La valeur de 0,0113 correspond à un facteur correctif de l'écart de l'idéalité pour la densité moyenne. Ce facteur à été obtenu pour des coupes de gazoles LCO. Malgré cela, le modèle utilise l'équation Équation B-17 pour estimer la densité moyenne des mélanges.

B.2.4 Détermination de la distribution de spectrométrie de masse

Lors de la détermination de spectrométrie de masse des corps purs, chaque molécule est classée dans une des familles de cette propriété. Pour déterminer la distribution de spectrométrie de masse, c'est-à-dire la répartition des fractions molaires (ou massiques) des familles, il suffit donc d'additionner les fractions molaires (ou massiques) des molécules appartenant à une même famille :

$$\%p\ \text{Famille}_j = \sum_i^N w_i \delta_{i,j} \qquad \text{Équation B-18}$$

$$\%m\ \text{Famille}_j = \sum_i^N x_i \delta_{i,j} \qquad \text{Équation B-19}$$

où :

- %p Famille_j représente le pourcentage poids de la famille j dans le mélange.
- %m Famille_j représente le pourcentage molaire de la famille j dans le mélange.
- w_i représente la fraction massique de la molécule i.
- x_i représente la fraction molaire de la molécule i
- N représente le nombre de molécules dans le mélange.
- $\delta_{i,j}$ représente le dirac ($\delta_{i,j}$ = 1 si la molécule i appartient à la famille j, $\delta_{i,j}$ = 0 sinon)

Les familles de spectrométrie de masse utilisées dans le modèle sont listées dans le Tableau B-2. Il est également possible de faire des regroupements de familles de manière à

créer des familles plus générales. Le Tableau B-10 liste les regroupements de familles utilisées dans le modèle.

Tableau B-10. Liste des regroupements de familles de spectrométrie de masse

Regroupements		Familles regroupées
1	Naphtènes condensés	Dicycloparaffines ; Tricycloparaffines
2	Saturés	Paraffines ; Monocycloparaffines ; Naphtènes condensés
3	Monoaromatiques	Alkylbenzènes ; Indanes et Tétralines ; Indènes et Dinaphténobenzene
4	Diaromatiques	Naphtalènes ; Acénaphtènes et diphényles ; Acénaphtylènes et fluorènes
5	Triaromatiques	Phénanthrènes et Anthracènes ; Naphtèno-phénanthrènes
6	Tetraaromatiques	Pyrènes ; Chrysènes ; Dinaphtalènes
7	Pentaaromatiques	Perylènes ; Dibenzanthracènes
8	Polyaromatiques	Polyaromatiques
9	Benzothiophènes	Benzothiophènes ; $C_nH_{2n-12}S$; $C_nH_{2n-14}S$
10	Dibenzothiophènes	Dibenzothiophènes ; $C_nH_{2n-18}S$; $C_nH_{2n-20}S$
11	Tribenzothiophènes	Tribenzothiophènes ; $C_nH_{2n-22}S$; $C_nH_{2n-24}S$. $C_nH_{2n-26}S$; $C_nH_{2n-28}S$; $C_nH_{2n-30}S$
12	Dithiophènes	$C_nH_{2n-20}S_2$; $C_nH_{2n-22}S_2$; $C_nH_{2n-24}S_2$; $C_nH_{2n-26}S_2$; $C_nH_{2n-28}S_2$; $C_nH_{2n-30}S_2$; $C_nH_{2n-32}S_2$; Polyaromatiques disoufrés
13	Aromatiques non soufrés	Saturés ; Monoaromatiques ; Diaromatiques ; Triaromatiques ; Tetraaromatiques ; Pentaaromatiques ; Polyaromatiques
14	Aromatiques soufrés	Benzothiophènes ; Dibenzothiophènes ; Tribenzothiophènes
15	Soufrés	Sulfures et mercaptans ; $C_nH_{2n}S$; $C_nH_{2n-2}S$; Thiophènes ; $C_nH_{2n-6}S$; $C_nH_{2n-8}S$; Aromatiques soufrés ; Dithiophènes

B.2.5 Détermination de la distribution PIONA

Comme pour la spectrométrie de masse, la détermination de la distribution PIONA est effectuée par comptage de différentes familles PIONA. Pour cette propriété, les familles élémentaires PIONA peuvent être également regroupées en familles plus générales. Les regroupements de familles utilisées dans le modèle sont listés dans le Tableau B-11.

Tableau B-11. Liste des regroupements de familles de PIONA

Regroupements	Familles regroupées
isoparaffines	Méthylparaffines ; Diméthylparaffines ; Autres paraffines
oléfines	Normales oléfines ; Méthyloléfines ; Diméthyloléfines ; Cyclooléfines ; Autres oléfines

B.2.6 Détermination de la distribution SARA

La détermination de la distribution SARA est effectuée de manière identique à celle utilisée pour la spectrométrie de masse et PIONA. L'opération s'effectue par simple

comptage des différentes familles SARA. Dans ce cas, les familles peuvent etre regroupées en familles plus générales qui sont listées dans le Tableau B-12.

Tableau B-12. Liste des regroupements de familles de SARA

Regroupements	Familles regroupées
Aromatique + Résines	Aromatiques ; Résines
Maltènes	Saturés ; Aromatiques ; Résinés

B.2.7 Détermination des signatures RMN ^{13}C et RMN ^{1}H

Les signatures de RMN ^{13}C et RMN ^{1}H d'un mélange sont déterminées par combinaison linéaire des signatures des différentes molécules :

$$\%a\ \text{Signature}_j = \sum_{i}^{N} x_i A_{i,j} \qquad \text{Équation B-20}$$

où :

- %p Signature$_j$ représente le pourcentage atomique du type j de RMN ^{13}C (ou RMN ^{1}H) dans le mélange.
- x_i représente la fraction molaire de la molécule i.
- $A_{i,j}$ représente le nombre d'atomes du type j dans la molécule i.

Dans ces propriétés, les types peuvent être également regroupés en des types plus généraux. Le Tableau B-13 fournit la liste de regroupements de RMN ^{13}C et le Tableau B-14 donne la même liste pour la RMN ^{1}H.

Tableau B-13. Liste des regroupements de signatures de RMN ^{13}C

Regroupements	Signatures de RMN ^{13}C
Carbones aromatiques tertiaires	C aromatique condensé ; C aromatique substitué
Carbones aromatiques	CH aromatique ; Carbones aromatiques tertiaires
CH_3 saturés	CH_3 aliphatique
CH_2 saturés	CH_2 aliphatique ; CH_2 naphténique
CH saturés	CH aliphatique ; CH naphténique
C saturés	C aliphatique ; C naphténique
Carbones paraffiniques	CH_3 aliphatique ; CH_2 aliphatique ; CH aliphatique ; C aliphatique
Carbones naphténiques	CH_2 naphténique ; CH naphténique ; C naphténique
Carbones saturés	Carbones paraffiniques ; Carbones naphténiques

Tableau B-14. Liste des regroupements de signatures de RMN ^{1}H

Regroupements	Signatures de RMN ^{13}C
Hydrogène aromatiques	H monoaromatique ; H diaromatique
Hydrogène saturés	H_α ; H_β ; H_γ

B.2.8 Détermination de la distillation et distillation simulée

La détermination de la courbe de distillation (normale ou simulée) du mélange est faite en supposant une séparation idéale des molécules. Autrement dit, il est supposé que les molécules s'évaporent à leur température d'ébullition ce qui ne représente pas la réalité. Néanmoins, la complexité des coupes pétrolières entrave le développement des méthodes de calcul qui peuvent corriger la non-idéalité du mélange.

La différence entre la distillation et la distillation simulée réside dans le type de température d'ébullition qui est représenté dans la courbe de distillation. Pour la distillation, la courbe s'obtient à partir d'une colonne de distillation en mesurant directement la "vrai" température d'ébullition et la masse (ou volume) du mélange distillé. La distillation simulée s'effectue à travers une colonne chromatographie en phase gaz, où sont mesurés les temps de rétention et les fractions massiques (ou volumiques) à sortie de la colonne. La conversion des temps de rétention à la température d'ébullition s'effectue en utilisant une n-paraffine comme référence. La courbe de distillation simulée représente donc les températures d'ébullition équivalentes en fonction de la fraction massique (ou volumique) du mélange.

Il est important de noter qu'il existe des différences entre ces deux températures, en particulier pour les molécules polyaromatiques. Néanmoins, l'absence d'information ne permet pas de prendre en compte cet effet lors de la détermination de la courbe distillation simulée.

De ce fait, les courbes des deux types de distillation sont obtenues de la même façon. La procédure consiste à d'abord trier les molécules par température normale d'ébullition croissante et ensuite les fractions massiques (ou volumiques) cumulatives du mélange sont calculées.

B.2.9 Détermination de la teneur en carbone de Conradson

La teneur en carbone de Conradson est calculée par une loi de mélange linéaire utilisant la teneur en carbone de Conradson de différentes molécules :

$$CCR = \sum_{i}^{N} w_i \, CCR_i \qquad \text{Équation B-21}$$

où :

- CCR représente la teneur en carbone de Conradson du mélange.
- w_i représente la fraction massique de la molécule i.
- CCR_i représente la teneur en carbone de Conradson de la molécule i.
- N représente le nombre de molécules du mélange.

B.3 Références

[Constantinou & Gani, 1994] Constantinou, L., Gani, R., "*New group contribution method for estimating properties of pure compounds,*" AIChE Journal, 40(10), 1697–1710, 1994.

[Fafet et al., 1999a] Fafet, A., Bonnard, J., Prigent, F., "*New Developments in Mass Spectrometry for Group-Type Analysis of Petroleum Cuts (First Part),*" Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP Energies nouvelles, 54(4), 439–452, 1999.

[Fafet et al., 1999b] Fafet, A., Bonnard, J., Prigent, F., "*New Developments in Mass Spectrometry for Group-Type Analysis of Petroleum Cuts (Second Part),*" Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP Energies nouvelles, 54(4), 453–462, 1999.

[Fedors, 1974] Fedors, R.F., "*A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. Supplement,*" Polymer Engineering and Science, 14(6), 472–472, 1974.

[Girolami, 1994] Girolami, G.S., "*A Simple 'Back of the Envelope' Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids,*" Journal of Chemical Education, 71(11), 962, 1994.

[Gray, 2003] Gray, M.R., "*Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and Coking Behavior,*" Energy & Fuels, 17(6), 1566–1569, 2003.

[Hirsch, 1970] Hirsch, E., "*Relations between molecular volume and structure of hydrocarbons at 20.deg.,*" Analytical Chemistry, 42(12), 1326–1329, 1970.

[Hudebine, 2003] Hudebine, D., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières,*" thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, 2003.

[Joback & Reid, 1987] Joback, K.G., Reid, R.C., "*Estimation of pure-component properties from group-contributions,*" Chemical Engineering Communications, 57(1-6), 233–243, 1987.

[Macknick & Prausnitz, 1979] Macknick, A.B., Prausnitz, J.M., "*Vapor Pressures of Heavy Liquid Hydrocarbons by a Group-Contribution Method,*" Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 18(4), 348–351, 1979.

[Marrero & Gani, 2002] Marrero, J., Gani, R., "*Group-Contribution-Based Estimation of Octanol/Water Partition Coefficient and Aqueous Solubility,*" Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(25), 6623–6633, 2002.

[Marrero-Morejón & Pardillo-Fontdevila, 1999] Marrero-Morejón, J., Pardillo-Fontdevila, E., "*Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions,*" AIChE Journal, 45(3), 615–621, 1999.

[Meylan & Howard, 1995] Meylan, W.M., Howard, P.H., "*Atom/fragment contribution method for estimating octanol–water partition coefficients,*" Journal of Pharmaceutical Sciences, 84(1), 83–92, 1995.

[Process Chemistry of Petroleum Macromolecules, 2008] Wiehe, I.A., "*Process Chemistry of Petroleum Macromolecules,*" CRC Press, New York, 2008.

[Stein & Brown, 1994] Stein, S.E., Brown, R.L., "*Estimation of normal boiling points from group contributions,*" Journal of Chemical Information and Modeling, 34(3), 581–587, 1994.

[The properties of gases and liquids, 2000] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., "*The properties of gases and liquids,*" 5th ed., McGraw-Hill, 2000.

[Tu & Lay, 1990] Tu, C.-H., Lay, Y.-Y., "*Group contribution method for the prediction of organic liquid density,*" Journal of the chinese institut of chemical engineering, 21(5), 275–281, 1990.

[Wang et al., 1997] Wang, R., Fu, Y., Lai, L., "*A New Atom-Additive Method for Calculating Partition Coefficients,*" Journal of Chemical Information and Modeling, 37(3), 615–621, 1997.

[Wiehe, 1994] Wiehe, I.A., "*The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua,*" Energy & Fuels, 8(3), 536–544, 1994.

Annexe C – Étude sur l’impact de la taille du mélange de molécules sur la performance de la reconstruction stochastique

Plan de l'annexe

Cette annexe montre les principaux résultats d'une étude sur l'impact du nombre de molécules du mélange sur la performance de la méthode de reconstruction stochastique. Cette étude permet de justifier le choix de générer un mélange de 5000 molécules lors de l'étape de reconstruction moléculaire.

La taille du mélange est un paramètre important dans la reconstruction moléculaire. La génération d'un nombre faible de molécules du mélange conduit à une inadéquate représentativité des distributions d'attributs moléculaires de la coupe pétrolière à représenter. La génération d'un plus grand nombre de molécules permet d'améliorer la représentativité du mélange, mais cela conduit à une augmentation du temps de calcul nécessaire à l'échantillonnage des distributions. Il est donc nécessaire de choisir une taille de mélange qui permet à la fois d'assurer une bonne représentativité du mélange et un temps de calcul acceptable. Cette étude a été effectuée sur le résidu sous vide Oural.

C.1 Procédure suivie

L'étude a été effectuée selon la procédure suivante :

1 - 100 mélanges de N molécules ont été générés à partir d'un ensemble de distributions d'attributs de molécules à paramètres constants.

2 - Pour chaque mélange, leurs propriétés ont été ensuite calculées et comparées aux données analytiques à l'aide de la fonction objectif donnée par l'équation IV.1 (cf. Chapitre IV.1.8). Les propriétés du mélange calculées sont l'analyse élémentaire, la courbe de distillation, l'analyse SARA, la masse molaire et la teneur en carbone aromatique et en carbone saturé issues de la RMN 13C.

3 - Pour chaque ensemble de 100 mélanges de N molécules, la valeur moyenne de la série de 100 fonctions objectifs a été déterminée, ainsi que la valeur minimale, maximale et l'écart-type.

Cette procédure a été appliquée pour N égal à 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10000, 20000, 50000, 100000, 200000 et 500000.

C.2 Résultats

La Figure C-1 montre l'évolution de la moyenne de la fonction objectif (les carrés jaunes), de la valeur minimale (les losanges bleus), de la valeur maximale (les triangles gris) et de l'écart-type (les cercles oranges) en fonction du nombre de molécules du mélange. Il est également représenté l'effet du nombre de molécules sur le temps de calcul (croix noires).

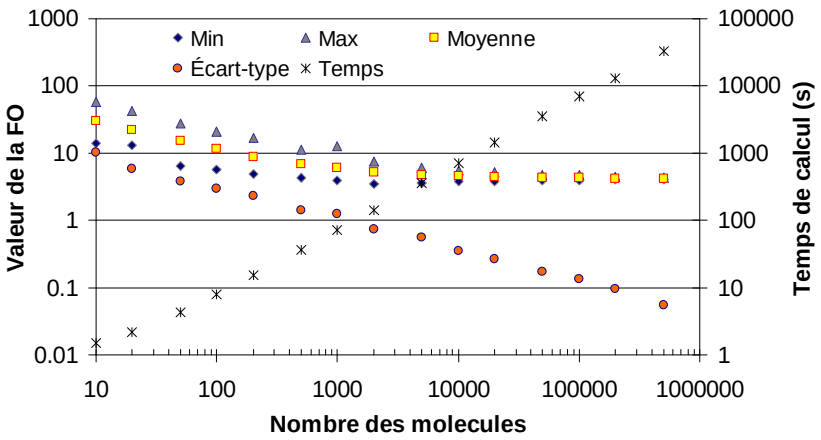


Figure C-1. Evolution de la moyenne, de la valeur minimale, de la valeur maximale et l'écart-type de la fonction objectif, ainsi que du temps de calcul en fonction du nombre de molécules.

On remarque que la moyenne de la fonction objectif diminue avec l'augmentation du nombre de molécules du mélange jusqu'à se stabiliser à partir du moment où le mélange contient 5000 molécules ou plus. L'augmentation du nombre de molécules conduit également à la diminution de l'écart-type et au rapprochement de la valeur maximale et de la valeur minimale de la fonction objectif. A partir du mélange de 10000 molécules, la valeur minimale, la valeur maximale et la valeur moyenne des fonctions objectifs sont quasi identiques entre elles. Il est donc évident qu'une augmentation du nombre de molécules du mélange permet de stabiliser la valeur de la fonction objectif et par conséquence de diminuer la variation des propriétés du mélange de molécules lors de l'échantillonnage des distributions. En contrepartie, le temps de calcul nécessaire à l'obtention du mélange augmente de manière proportionnelle avec le nombre de molécules. L'analyse de la Figure C-1 suggère donc que le bon compromis entre la représentativité du mélange et le temps de calcul se trouve pour le mélange avec 5000 ou 10000 molécules. Ce résultat est cohérent avec les valeurs proposées dans la littérature. **[Trauth, 1993 ; Petti et al., 1994 ; Hudebine, 2003]**.

Dans cette thèse, nous choisissons d'utiliser des mélanges avec 5000 molécules car le gain de l'utilisation d'un mélange de 10000 molécules est trop faible au niveau de la stabilité de la fonction objectif étant donné l'augmentation du temps de calcul (multiplié par 2).

C.3 Conclusions

Cette annexe montre l'étude qui a été effectuée sur l'impact du nombre de molécules sur la performance de la méthode de reconstruction stochastique pour un RSV Oural. Cette étude nous a permis de conclure qu'un mélange de 5000 molécules permet d'assurer un bon compromis entre le temps de calcul et la représentativité d'ensemble de distributions d'attributs moléculaires.

C.4 Références

[**Hudebine, 2003**] Hudebine, D., "*Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières,*" thèse de doctorat de l'école normale supérieure, Lyon, **2003**.

[**Petti et al., 1994**] Petti, T.F., Trauth, D.M., Stark, S.M., Neurock, M., Yasar, M., Klein, M.T., "*CPU Issues in the Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization, Reaction, and Monte Carlo Modeling,*" Energy & Fuels, **8**(3), 570–575, **1994**.

[**Trauth, 1993**] Trauth, D.M., "*Structure of complex mixtures through characterization, reaction, and modeling,*" thèse de doctorat de l'University of Delaware, **1993**.

Annexe D – Résultats de la reconstruction moléculaire de RSV

Plan de l'annexe

Cette annexe contient les propriétés des mélanges de molécules de huit résidus sous vide différents (Maya, Oural, Buzurgan, Athabasca, Ardjuna, Djeno, Duri et Arab. Medium) qui ont été reconstruit dans cette thèse, ainsi que les respectives données analytiques. Cette annexe est composé deux sections. La première section contient les résultats de la reconstruction par la méthode de couplage directe RS/RME et la deuxième section résume les résultats de la reconstruction par la méthode de couplage indirecte. Pour la reconstruction par la méthode couplage directe, les propriétés ont été séparées en deux groupes. Le premier groupe correspond aux propriétés qui ont été utilisées pour estimer les paramètres de distributions d'attributs moléculaires. Le deuxième groupe contient les propriétés qui ont été utilisées pour valider la représentative du mélange de molécules génère par la méthode de reconstruction moléculaire.

D.1 Méthode de couplage directe RS/RME

D.1.1 Oural

D.1.1.1 Propriétés utilisées pour l'estimation des paramètres des distributions

Tableau D-1. Données expérimentales et résultats obtenus après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME) pour le RSV Oural

		Expérimentale	**RS**	**RS/RME**
Analyse élémentaire				
Carbone	(% poids)	85.5	85.4	85.5
Hydrogène	(% poids)	10.6	10.7	10.6
Soufre	(% poids)	2.7	2.8	2.7
Azote	(% poids)	0.6	0.5	0.6
oxygène	(% poids)	0.6	0.6	0.6
RMN ^{13}C				
C saturé	(% atom.)	72.8	73.0	72.8
C aromatique	(% atom.)	27.2	27.0	27.2
SARA				
Saturés	(% poids)	11.7	11.3	11.7
Aromatiques	(% poids)	46.1	46.9	46.1
Résines	(% poids)	37.6	37.3	37.6
Asphaltènes	(% poids)	4.6	4.5	4.6
Distillation simulée				
Point initial	(°C)	384	379	379
5 % poids	(°C)	496	451	496
10 % poids	(°C)	520	504	520
20 % poids	(°C)	550	583	550
30 % poids	(°C)	574	650	574
40 % poids	(°C)	598	708	602
Autres				
Masse molaire	g/mol	726.7	709.3	724.8

D.1.1.2 Propriétés de validation

Tableau D-2. Prédiction des signatures détaillées de RMN ^{13}C après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME) et comparaison aux analyses pour le RSV Oural.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone Saturé CH_3	(% atom.)	8.5	9.5	9.4
Carbone Saturé CH_2	(% atom.)	48.5	48.7	48.0
Carbone Saturé CH	(% atom.)	15.8	14.7	15.4
Carbone Saturé C	(% atom.)	0.0	0.0	0.0
Carbone Aromatique Condensé	(% atom.)	7.1	8.4	8.6
Carbone Aromatique Substitué	(% atom.)	10.0	11.0	10.6
Carbone CH Aromatique	(% atom.)	10.1	7.6	7.9

Tableau D-3. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Oural

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.1	86.7	86.7
Hydrogène	(% poids)	13.9	13.1	13.1
Soufre	(% poids)	-	0.1	0.1
Azote	(% poids)	-	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	-	0.1	0.1

Tableau D-4. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Aromatiques, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Oural

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	84.5	85.5	85.5
Hydrogène	(% poids)	11.4	10.8	10.6
Soufre	(% poids)	3.2	2.9	3.1
Azote	(% poids)	0.2	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	0.6	0.8	0.9

Tableau D-5. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Résines, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Oural.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	85.0	84.9	85.2
Hydrogène	(% poids)	9.6	10.0	10.1
Soufre	(% poids)	3.2	3.1	2.8
Azote	(% poids)	1.2	1.3	1.4
oxygène	(% poids)	1.1	0.6	0.5

Tableau D-6. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Oural.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.4	84.3	84.1
Hydrogène	(% poids)	7.5	8.6	8.9
Soufre	(% poids)	3.1	5.7	5.3
Azote	(% poids)	1.4	0.7	1.0
oxygène	(% poids)	1.6	0.7	0.6

D.1.2 Maya

D.1.2.1 Propriétés utilisées pour l'estimation des paramètres des distributions

Tableau D-7. Données expérimentales et résultats obtenus après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME) pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Analyse élémentaire				
Carbone	(% poids)	85.3	84.8	85.2
Hydrogène	(% poids)	10.1	10.5	10.1
Soufre	(% poids)	3.5	3.6	3.5
Azote	(% poids)	0.6	0.5	0.6
oxygène	(% poids)	0.6	0.6	0.5
RMN ^{13}C				
C saturé	(% atom.)	69.5	69.6	69.5
C aromatique	(% atom.)	30.5	30.4	30.5
SARA				
Saturés	(% poids)	12.9	12.0	12.9
Aromatiques	(% poids)	38.7	37.8	38.7
Résines	(% poids)	34.2	36.0	34.2
Asphaltènes	(% poids)	14.2	14.1	14.2
Distillation simulée				
Point initial	(°C)	302	298	298
5 % poids	(°C)	484	415	485
10 % poids	(°C)	520	481	521
20 % poids	(°C)	558	568	558
30 % poids	(°C)	585	635	585
40 % poids	(°C)	608	696	628
Autres				
Masse molaire	g/mol	763.5	733.8	760.7

D.1.2.2 Propriétés de validation

Tableau D-8. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.2	86.1	87.0
Hydrogène	(% poids)	13.8	13.9	13.0
Soufre	(% poids)	-	0.0	0.0
Azote	(% poids)	-	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	-	0.0	0.0

Tableau D-9. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Aromatiques, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	85.0	85.1	85.8
Hydrogène	(% poids)	11.3	10.6	10.3
Soufre	(% poids)	3.4	3.7	3.2
Azote	(% poids)	0.1	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	0.4	0.6	0.7

Tableau D-10. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Résines, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	84.4	84.3	84.8
Hydrogène	(% poids)	8.7	9.8	9.5
Soufre	(% poids)	4.4	4.1	3.9
Azote	(% poids)	1.0	1.1	1.4
oxygène	(% poids)	1.0	0.6	0.4

Tableau D-11. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	83.5	84.4	83.2
Hydrogène	(% poids)	6.8	9.3	8.8
Soufre	(% poids)	6.1	4.7	6.4
Azote	(% poids)	1.2	0.9	0.6
oxygène	(% poids)	0.8	0.8	0.9

D.1.3 Buzurgan

D.1.3.1 Propriétés utilisées pour l'estimation des paramètres des distributions

Tableau D-12. Données expérimentales et résultats obtenus après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME) pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	**RS**	**RS/RME**
Analyse élémentaire				
Carbone	(% poids)	83.4	83.4	83.4
Hydrogène	(% poids)	9.8	9.8	9.8
Soufre	(% poids)	5.6	5.6	5.6
Azote	(% poids)	0.4	0.4	0.4
oxygène	(% poids)	0.8	0.8	0.8
RMN ^{13}C				
C saturé	(% atom.)	66.9	67.6	66.9
C aromatique	(% atom.)	33.1	32.4	33.1
SARA				
Saturés	(% poids)	9.9	8.6	9.9
Aromatiques	(% poids)	37.1	36.1	37.1
Résines	(% poids)	37.7	39.1	37.7
Asphaltènes	(% poids)	15.3	16.2	15.3
Distillation simulée				
Point initial	(°C)	379	374	374
5 % poids	(°C)	468	458	468
10 % poids	(°C)	501	510	501
20 % poids	(°C)	539	584	540
30 % poids	(°C)	573	648	573
40 % poids	(°C)	605	709	614
Autres				
Masse molaire	g/mol	762.3	705.3	759.2

D.1.3.2 Propriétés de validation

Tableau D-13. Prédiction des signatures détaillées de RMN ^{13}C après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME) et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone Saturé CH_3	(% atom.)	13.2	7.7	7.6
Carbone Saturé CH_2	(% atom.)	44.6	46.6	46.9
Carbone Saturé CH	(% atom.)	8.6	13.3	12.4
Carbone Saturé C	(% atom.)	0.5	0.0	0.0
Carbone Aromatique Condensé	(% atom.)	10.3	10.8	11.2
Carbone Aromatique Substitué	(% atom.)	13.3	11.9	10.9
Carbone CH Aromatique	(% atom.)	9.5	9.7	11.0

Tableau D-14. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.1	85.8	85.7
Hydrogène	(% poids)	13.9	14.2	14.3
Soufre	(% poids)	-	0.0	0.0
Azote	(% poids)	-	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	-	0.0	0.0

Tableau D-15. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Aromatiques, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	83.5	83.8	83.6
Hydrogène	(% poids)	10.7	10.1	9.9
Soufre	(% poids)	5.1	5.3	5.7
Azote	(% poids)	0.1	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	0.7	0.9	0.9

Tableau D-16. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Résines, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	**RS**	**RS/RME**
Carbone	(% poids)	82.3	82.6	82.8
Hydrogène	(% poids)	8.6	9.1	9.2
Soufre	(% poids)	6.9	6.6	6.3
Azote	(% poids)	1.0	0.9	0.8
oxygène	(% poids)	1.2	0.8	0.9

Tableau D-17. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	**RS**	**RS/RME**
Carbone	(% poids)	82.7	83.3	82.9
Hydrogène	(% poids)	7.1	8.6	8.4
Soufre	(% poids)	8.1	6.8	7.1
Azote	(% poids)	1.1	0.5	0.7
oxygène	(% poids)	1.0	0.9	0.9

D.1.4 Athabasca

D.1.4.1 Propriétés utilisées pour l'estimation des paramètres des distributions

Tableau D-18. Données expérimentales et résultats obtenus après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME) pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Analyse élémentaire				
Carbone	(% poids)	82.8	82.9	82.8
Hydrogène	(% poids)	9.9	9.9	9.9
Soufre	(% poids)	5.7	5.6	5.7
Azote	(% poids)	0.6	0.6	0.6
oxygène	(% poids)	1.0	1.0	1.0
RMN ^{13}C				
C saturé	(% atom.)	66.8	67.7	66.8
C aromatique	(% atom.)	33.2	32.3	33.2
SARA				
Saturés	(% poids)	6.8	6.5	6.8
Aromatiques	(% poids)	31.2	29.8	31.2
Résines	(% poids)	47.9	48.9	47.9
Asphaltènes	(% poids)	14.1	14.8	14.1
Distillation simulée				
Point initial	(°C)	358	353	354
5 % poids	(°C)	474	453	474
10 % poids	(°C)	505	516	505
20 % poids	(°C)	540	609	541
30 % poids	(°C)	577	684	578
40 % poids	(°C)	613	748	622
Autres				
Masse molaire	g/mol	799.5	788.5	797.1

D.1.4.2 Propriétés de validation

Tableau D-19. Prédiction des signatures détaillées de RMN ^{13}C après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME) et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone Saturé CH_3	(% atom.)	13.1	16.7	16.5
Carbone Saturé CH_2	(% atom.)	40.2	34.3	34.3
Carbone Saturé CH	(% atom.)	13.5	16.5	15.8
Carbone Saturé C	(% atom.)	0.0	0.2	0.2
Carbone Aromatique Condensé	(% atom.)	12.5	10.6	11.2
Carbone Aromatique Substitué	(% atom.)	11.5	15.2	14.7
Carbone CH Aromatique	(% atom.)	9.2	6.5	7.4

Tableau D-20. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.1	86.7	86.4
Hydrogène	(% poids)	13.9	13.2	13.4
Soufre	(% poids)	0.0	0.0	0.0
Azote	(% poids)	0.0	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	0.0	0.1	0.2

Tableau D-21. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Aromatiques, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	83.8	83.2	83.4
Hydrogène	(% poids)	10.9	10.2	9.8
Soufre	(% poids)	4.6	5.2	5.4
Azote	(% poids)	0.1	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	0.6	1.4	1.4

Tableau D-22. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Résines, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	82.0	82.4	82.1
Hydrogène	(% poids)	9.6	9.6	9.6
Soufre	(% poids)	6.4	6.1	6.3
Azote	(% poids)	0.9	1.0	1.0
oxygène	(% poids)	1.1	0.9	0.9

Tableau D-23. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes, après l'étape de la reconstruction stochastique (RS) et après l'étape de maximisation d'entropie (RS/RME), et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS	RS/RME
Carbone	(% poids)	81.2	82.3	81.9
Hydrogène	(% poids)	7.7	8.8	9.0
Soufre	(% poids)	8.4	7.1	7.3
Azote	(% poids)	1.3	0.8	0.9
oxygène	(% poids)	1.4	1.0	0.9

D.2 Méthode de couplage indirecte RS/RME

D.2.1 Oural

Tableau D-24. Prédiction des signatures détaillées de RMN ^{13}C et comparaison aux analyses pour le RSV Oural.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone Saturé CH_3	(% atom.)	8.5	11.0
Carbone Saturé CH_2	(% atom.)	48.5	45.4
Carbone Saturé CH	(% atom.)	15.8	16.4
Carbone Saturé C	(% atom.)	0.0	0.1
Carbone Aromatique Condensé	(% atom.)	7.1	9.2
Carbone Aromatique Substitué	(% atom.)	10.0	10.7
Carbone CH Aromatique	(% atom.)	10.1	7.4

Tableau D-25. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés et comparaison aux analyses pour le RSV Oural.

		Expérimentale	**RS/RME**
Carbone	(% poids)	86.1	86.5
Hydrogène	(% poids)	13.9	13.3
Soufre	(% poids)	-	0.1
Azote	(% poids)	-	0.1
oxygène	(% poids)	-	0.0

Tableau D-26. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Aromatiques et comparaison aux analyses pour le RSV Oural.

		Expérimentale	**RS/RME**
Carbone	(% poids)	84.5	85.7
Hydrogène	(% poids)	11.4	10.6
Soufre	(% poids)	3.2	2.9
Azote	(% poids)	0.2	0.0
oxygène	(% poids)	0.6	0.7

Tableau D-27. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Résines et comparaison aux analyses pour le RSV Oural.

		Expérimentale	**RS/RME**
Carbone	(% poids)	85.0	84.7
Hydrogène	(% poids)	9.6	10.0
Soufre	(% poids)	3.2	3.3
Azote	(% poids)	1.2	1.4
oxygène	(% poids)	1.1	0.7

Tableau D-28. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes et comparaison aux analyses pour le RSV Oural.

		Expérimentale	**RS/RME**
Carbone	(% poids)	86.4	86.7
Hydrogène	(% poids)	7.5	8.4
Soufre	(% poids)	3.1	2.8
Azote	(% poids)	1.4	1.3
oxygène	(% poids)	1.6	0.8

D.2.2 Maya

Tableau D-29. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés et comparaison aux analyses pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.2	86.8
Hydrogène	(% poids)	13.8	13.0
Soufre	(% poids)	-	0.1
Azote	(% poids)	-	0.1
oxygène	(% poids)	-	0.0

Tableau D-30. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Aromatiques et comparaison aux analyses pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	85.0	85.3
Hydrogène	(% poids)	11.3	10.2
Soufre	(% poids)	3.4	4.0
Azote	(% poids)	0.1	0.0
oxygène	(% poids)	0.4	0.5

Tableau D-31. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Résines et comparaison aux analyses pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	84.4	84.0
Hydrogène	(% poids)	8.7	9.7
Soufre	(% poids)	4.4	4.4
Azote	(% poids)	1.0	1.2
oxygène	(% poids)	1.0	0.7

Tableau D-32. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes et comparaison aux analyses pour le RSV Maya.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	83.5	86.8
Hydrogène	(% poids)	6.8	8.3
Soufre	(% poids)	6.1	3.0
Azote	(% poids)	1.2	1.2
oxygène	(% poids)	0.8	0.7

D.2.3 Buzurgan

Tableau D-33. Prédiction des signatures détaillées de RMN ^{13}C et comparaison aux analyses pour le RSV A.1.1 Buzurgan.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone Saturé CH_3	(% atom.)	13.2	9.8
Carbone Saturé CH_2	(% atom.)	44.6	43.9
Carbone Saturé CH	(% atom.)	8.6	13.1
Carbone Saturé C	(% atom.)	0.5	0.1
Carbone Aromatique Condensé	(% atom.)	10.3	12.1
Carbone Aromatique Substitué	(% atom.)	13.3	11.3
Carbone CH Aromatique	(% atom.)	9.5	9.8

Tableau D-34. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.1	86.4
Hydrogène	(% poids)	13.9	13.3
Soufre	(% poids)	-	0.2
Azote	(% poids)	-	0.1
oxygène	(% poids)	-	0.1

Tableau D-35. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Aromatiques et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	83.5	83.6
Hydrogène	(% poids)	10.7	9.9
Soufre	(% poids)	5.1	5.7
Azote	(% poids)	0.1	0.0
oxygène	(% poids)	0.7	0.8

Tableau D-36. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Résines et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	82.3	82.2
Hydrogène	(% poids)	8.6	9.6
Soufre	(% poids)	6.9	6.6
Azote	(% poids)	1.0	0.8
oxygène	(% poids)	1.2	0.9

Tableau D-37. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes et comparaison aux analyses pour le RSV Buzurgan.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	82.7	84.1
Hydrogène	(% poids)	7.1	8.2
Soufre	(% poids)	8.1	6.1
Azote	(% poids)	1.1	0.6
oxygène	(% poids)	1.0	1.0

D.2.4 Athabasca

Tableau D-38. Prédiction des signatures détaillées de RMN ^{13}C et comparaison aux analyses pour le RSV A.1.1 Athabasca.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone Saturé CH_3	(% atom.)	13.1	9.5
Carbone Saturé CH_2	(% atom.)	40.2	45.7
Carbone Saturé CH	(% atom.)	13.5	11.5
Carbone Saturé C	(% atom.)	0.0	0.0
Carbone Aromatique Condensé	(% atom.)	12.5	12.0
Carbone Aromatique Substitué	(% atom.)	11.5	11.3
Carbone CH Aromatique	(% atom.)	9.2	9.8

Tableau D-39. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.1	86.0
Hydrogène	(% poids)	13.9	13.5
Soufre	(% poids)	-	0.3
Azote	(% poids)	-	0.1
oxygène	(% poids)	-	0.1

Tableau D-40. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Aromatiques et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	83.8	83.3
Hydrogène	(% poids)	10.9	9.9
Soufre	(% poids)	4.6	5.7
Azote	(% poids)	0.1	0.0
oxygène	(% poids)	0.6	1.0

Tableau D-41. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Résines et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	82.0	81.7
Hydrogène	(% poids)	9.6	9.8
Soufre	(% poids)	6.4	6.4
Azote	(% poids)	0.9	1.0
oxygène	(% poids)	1.1	1.0

Tableau D-42. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes et comparaison aux analyses pour le RSV Athabasca.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	81.2	83.5
Hydrogène	(% poids)	7.7	8.2
Soufre	(% poids)	8.4	6.2
Azote	(% poids)	1.3	0.9
oxygène	(% poids)	1.4	1.2

D.2.5 Duri

Tableau D-43. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés et comparaison aux analyses pour le RSV Duri.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.1	86.7
Hydrogène	(% poids)	13.9	13.1
Soufre	(% poids)	-	0.0
Azote	(% poids)	-	0.1
oxygène	(% poids)	-	0.0

Tableau D-44. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Aromatiques et comparaison aux analyses pour le RSV Duri.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.6	87.6
Hydrogène	(% poids)	12.2	11.0
Soufre	(% poids)	0.7	0.5
Azote	(% poids)	0.0	0.0
oxygène	(% poids)	0.5	0.9

Tableau D-45. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Résines et comparaison aux analyses pour le RSV Duri.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.9	86.5
Hydrogène	(% poids)	10.1	10.6
Soufre	(% poids)	0.9	0.9
Azote	(% poids)	0.9	1.1
oxygène	(% poids)	1.2	0.9

Tableau D-46. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes et comparaison aux analyses pour le RSV Duri.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	88.1	87.8
Hydrogène	(% poids)	8.0	8.5
Soufre	(% poids)	1.1	0.9
Azote	(% poids)	1.4	1.8
oxygène	(% poids)	1.4	1.1

D.2.6 Djeno

Tableau D-47. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés et comparaison aux analyses pour le RSV Djeno.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.2	86.5
Hydrogène	(% poids)	13.8	13.4
Soufre	(% poids)	-	0.0
Azote	(% poids)	-	0.1
oxygène	(% poids)	-	0.0

Tableau D-48. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Aromatiques et comparaison aux analyses pour le RSV Djeno.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.8	87.9
Hydrogène	(% poids)	12.2	11.1
Soufre	(% poids)	0.4	0.3
Azote	(% poids)	0.2	0.0
oxygène	(% poids)	0.4	0.8

Tableau D-49. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Résines et comparaison aux analyses pour le RSV Djeno.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	87.3	86.7
Hydrogène	(% poids)	10.0	10.8
Soufre	(% poids)	0.6	0.6
Azote	(% poids)	1.2	1.2
oxygène	(% poids)	1.0	0.7

Tableau D-50. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes et comparaison aux analyses pour le RSV Djeno.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	89.1	87.7
Hydrogène	(% poids)	8.2	8.7
Soufre	(% poids)	0.6	0.7
Azote	(% poids)	1.4	1.7
oxygène	(% poids)	0.8	1.1

D.2.7 Ardjuna

Tableau D-51. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés et comparaison aux analyses pour le RSV Ardjuna.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.0	86.6
Hydrogène	(% poids)	14.0	13.3
Soufre	(% poids)	-	0.0
Azote	(% poids)	-	0.0
oxygène	(% poids)	-	0.1

Tableau D-52. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Aromatiques et comparaison aux analyses pour le RSV Ardjuna.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	87.4	87.8
Hydrogène	(% poids)	11.6	10.9
Soufre	(% poids)	0.2	0.2
Azote	(% poids)	0.2	0.0
oxygène	(% poids)	0.6	1.2

Tableau D-53. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Résines et comparaison aux analyses pour le RSV Ardjuna.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	87.5	87.5
Hydrogène	(% poids)	9.7	10.4
Soufre	(% poids)	0.4	0.5
Azote	(% poids)	0.7	0.6
oxygène	(% poids)	1.6	1.1

Tableau D-54. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes et comparaison aux analyses pour le RSV Ardjuna.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	88.5	88.0
Hydrogène	(% poids)	7.6	8.8
Soufre	(% poids)	0.8	0.6
Azote	(% poids)	2.2	1.2
oxygène	(% poids)	1.0	1.4

D.2.8 Arab Medium

Tableau D-55. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Saturés et comparaison aux analyses pour le RSV Arab Medium.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	86.3	86.4
Hydrogène	(% poids)	13.7	13.2
Soufre	(% poids)	-	0.2
Azote	(% poids)	-	0.1
oxygène	(% poids)	-	0.1

Tableau D-56. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Aromatiques et comparaison aux analyses pour le RSV Arab Medium.

		Expérimentale	RS/RME
Carbone	(% poids)	85.0	84.5
Hydrogène	(% poids)	11.2	10.4
Soufre	(% poids)	3.4	4.7
Azote	(% poids)	0.1	0.0
oxygène	(% poids)	0.3	0.4

Tableau D-57. Prédiction de la composition élémentaire des la fraction Résines et comparaison aux analyses pour le RSV Arab Medium.

		Expérimentale	**RS/RME**
Carbone	(% poids)	83.7	83.7
Hydrogène	(% poids)	8.8	9.6
Soufre	(% poids)	6.3	5.6
Azote	(% poids)	0.6	0.6
oxygène	(% poids)	**0.6**	**0.5**

Tableau D-58. Prédiction de la composition élémentaire de la fraction Asphaltènes et comparaison aux analyses pour le RSV Arab Medium.

		Expérimentale	**RS/RME**
Carbone	(% poids)	83.8	85.4
Hydrogène	(% poids)	7.1	8.2
Soufre	(% poids)	7.5	5.2
Azote	(% poids)	0.9	0.5
oxygène	(% poids)	0.8	1

Annexe E – Bilans atomiques

Plan qe l'annexe

Cette annexe contient les bilans atomiques des simulations des réactions présentés dans ce manuscrit. Ces bilans correspondent au suivi du nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, de soufre, d'azote et d'oxygène des molécules hydrocarbonées, ainsi que du nombre de molécules d'H_2 et de H_2S.

E.1 Système phénanthrène + tétraline

Tableau E-1. Évolution temporelle du nombre de d'atomes de C et H et du nombre de molécules d'H_2 pour le système composé initialement avec 8 molécules de phénanthrène et 2 molécules de tétraline.

Temps (h)	1 simulation			10 simulations			100 simulations			1000 simulations		
	Hydrocarbures		Gaz	Hydrocarbures		Gaz	Hydrocarbures		Gaz	Hydrocarbures		Gaz
	C	H	H_2	C	H	H_2	C	H	H_2	C	H	H_2
0.00	13.2	10.4	0.0	13.2	10.4	0.0	13.2	10.4	0.0	13.2	10.4	0.0
0.05	13.2	14.2	1.9	13.2	13.9	1.7	13.2	13.9	1.8	13.2	13.9	1.7
0.10	13.2	15.6	2.6	13.2	15.3	2.4	13.2	15.8	2.7	13.2	15.8	2.7
0.15	13.2	17.6	3.6	13.2	16.6	3.1	13.2	17.0	3.3	13.2	16.7	3.2
0.20	13.2	17.8	3.7	13.2	17.3	3.5	13.2	17.3	3.5	13.2	17.3	3.4
0.25	13.2	17.6	3.6	13.2	17.5	3.5	13.2	17.4	3.5	13.2	17.5	3.5
0.30	13.2	14.8	2.2	13.2	17.9	3.7	13.2	17.6	3.6	13.2	17.5	3.6
0.35	13.2	15.0	2.3	13.2	18.5	4.1	13.2	17.4	3.5	13.2	17.5	3.6
0.40	13.2	16.6	3.1	13.2	18.1	3.9	13.2	17.4	3.5	13.2	17.6	3.6
0.45	13.2	17.2	3.4	13.2	17.5	3.6	13.2	17.3	3.5	13.2	17.6	3.6
0.50	13.2	18.0	3.8	13.2	17.2	3.4	13.2	17.2	3.4	13.2	17.6	3.6
0.55	13.2	18.2	3.9	13.2	17.9	3.7	13.2	17.4	3.5	13.2	17.6	3.6
0.60	13.2	18.0	3.8	13.2	17.8	3.7	13.2	17.5	3.5	13.2	17.6	3.6
0.65	13.2	18.2	3.9	13.2	17.8	3.7	13.2	17.5	3.6	13.2	17.7	3.6
0.70	13.2	18.4	4.0	13.2	17.2	3.4	13.2	17.4	3.5	13.2	17.6	3.6
0.75	13.2	18.8	4.2	13.2	17.2	3.4	13.2	17.5	3.6	13.2	17.6	3.6
0.80	13.2	17.4	3.5	13.2	17.3	3.5	13.2	17.5	3.6	13.2	17.6	3.6
0.85	13.2	16.6	3.1	13.2	17.6	3.6	13.2	17.7	3.6	13.2	17.5	3.6
0.90	13.2	19.4	4.5	13.2	17.5	3.5	13.2	17.6	3.6	13.2	17.6	3.6
0.95	13.2	20.6	5.1	13.2	17.1	3.3	13.2	17.5	3.6	13.2	17.6	3.6
1.00	13.2	21.0	5.3	13.2	17.8	3.7	13.2	17.6	3.6	13.2	17.7	3.6

Tableau E-2. Évolution temporelle du nombre de d'atomes de C et H et du nombre de molécules d'H_2 pour le système phénanthrène et tétraline pour les simulations avec différents nombre de molécules initiales.

Temps (h)	5 molécules			10 molécules			100 molécules			1000 molécules		
	Hydrocarbures		Gaz	Hydrocarbures		Gaz	Hydrocarbures		Gaz	Hydrocarbures		Gaz
	C	H	H_2	C	H	H_2	C	H	H_2	C	H	H_2
0.00	13.2	10.4	0.0	13.2	10.4	0.0	13.2	10.4	0.0	13.2	10.4	0.0
0.05	13.2	14.0	1.8	13.2	13.9	1.7	13.2	13.9	1.8	13.2	13.8	1.7
0.10	13.2	15.3	2.5	13.2	15.3	2.4	13.2	15.7	2.6	13.2	15.7	2.7
0.15	13.2	16.2	2.9	13.2	16.6	3.1	13.2	16.6	3.1	13.2	16.7	3.2
0.20	13.2	16.6	3.1	13.2	17.3	3.5	13.2	17.1	3.3	13.2	17.2	3.4
0.25	13.2	17.0	3.3	13.2	17.5	3.5	13.2	17.3	3.4	13.2	17.4	3.5
0.30	13.2	16.8	3.2	13.2	17.9	3.7	13.2	17.5	3.6	13.2	17.6	3.6
0.35	13.2	18.5	4.0	13.2	18.5	4.1	13.2	17.6	3.6	13.2	17.6	3.6
0.40	13.2	18.2	3.9	13.2	18.1	3.9	13.2	17.7	3.6	13.2	17.6	3.6
0.45	13.2	18.2	3.9	13.2	17.5	3.6	13.2	17.8	3.7	13.2	17.6	3.6
0.50	13.2	17.5	3.5	13.2	17.2	3.4	13.2	17.7	3.7	13.2	17.5	3.6
0.55	13.2	16.8	3.2	13.2	17.9	3.7	13.2	17.6	3.6	13.2	17.5	3.6
0.60	13.2	17.8	3.7	13.2	17.8	3.7	13.2	17.7	3.6	13.2	17.5	3.6
0.65	13.2	17.2	3.4	13.2	17.8	3.7	13.2	17.5	3.6	13.2	17.6	3.6
0.70	13.2	17.5	3.5	13.2	17.2	3.4	13.2	17.6	3.6	13.2	17.6	3.6
0.75	13.2	17.3	3.5	13.2	17.2	3.4	13.2	17.7	3.6	13.2	17.6	3.6
0.80	13.2	17.3	3.4	13.2	17.3	3.5	13.2	17.3	3.5	13.2	17.6	3.6
0.85	13.2	16.9	3.2	13.2	17.6	3.6	13.2	17.5	3.5	13.2	17.5	3.6
0.90	13.2	17.1	3.3	13.2	17.5	3.5	13.2	17.6	3.6	13.2	17.6	3.6
0.95	13.2	17.7	3.6	13.2	17.1	3.3	13.2	17.5	3.5	13.2	17.6	3.6
1.00	13.2	17.3	3.4	13.2	17.8	3.7	13.2	17.4	3.5	13.2	17.7	3.6

E.2 Hydrotraitement de gazoles LCO

Tableau E-3. Évolution temporelle du nombre de d'atomes de carbone, d'hydrogène et de soufre des molécules hydrocarbonées et du nombre de molécules d'H_2 et d'H_2S pour l'hydrotraitement du gazole LCO S4720B

Temps (h)	Hydrocarbures			Gaz	
	C	H	S	H_2S	H_2
0.00	153294	220262	977	0	0
0.05	153294	227319	466	511	4040
0.10	153294	230177	363	614	5572
0.15	153294	232177	313	664	6621
0.20	153294	233649	279	698	7391
0.25	153294	234829	256	721	8005
0.30	153294	235791	238	739	8504
0.35	153294	236577	224	753	8911
0.40	153294	237227	213	764	9246
0.45	153294	237820	204	773	9552
0.50	153294	238314	196	781	9807
0.55	153294	238729	190	787	10021
0.60	153294	239099	184	793	10212
0.65	153294	239460	178	799	10399
0.70	153294	239797	172	805	10573
0.75	153294	240116	167	810	10737
0.80	153294	240397	161	816	10883
0.85	153294	240668	157	820	11023
0.90	153294	240918	152	825	11153
0.95	153294	241157	148	829	11277
1.00	153294	241417	143	834	11411
1.05	153294	241636	139	838	11525
1.10	153294	241862	135	842	11642
1.15	153294	242070	132	845	11749
1.20	153294	242289	127	850	11863
1.25	153294	242499	124	853	11972
1.30	153294	242702	120	857	12077
1.35	153294	242893	116	861	12176
1.40	153294	243098	113	864	12282
1.45	153294	243299	110	867	12386
1.50	153294	243482	106	871	12480
1.55	153294	243658	103	874	12572
1.60	153294	243822	101	876	12656
1.65	153294	244006	98	879	12751
1.70	153294	244192	95	882	12847
1.75	153294	244385	92	885	12946
1.80	153294	244562	90	887	13037
1.85	153294	244735	87	890	13126
1.90	153294	244909	85	892	13215
1.95	153294	245068	83	894	13297
2.00	153294	245206	80	897	13369

Tableau E-4. Évolution temporelle du nombre de d'atomes de carbone, d'hydrogène et de soufre des molécules hydrocarbonées et du nombre de molécules d'H_2 et d'H_2S pour l'hydrotraitement du gazole LCO S5002

Temps (h)	Hydrocarbures			Gaz	
	C	H	S	H_2S	H_2
0.00	129306	167014	960	0	0
0.05	129306	174785	276	684	4569
0.10	129306	178356	193	767	6438
0.15	129306	180999	167	793	7785
0.20	129306	183027	151	809	8815
0.25	129306	184606	140	820	9616
0.30	129306	185894	131	829	10269
0.35	129306	186900	125	835	10778
0.40	129306	187736	120	840	11201
0.45	129306	188425	115	845	11551
0.50	129306	189016	111	849	11850
0.55	129306	189527	107	853	12109
0.60	129306	189959	104	856	12329
0.65	129306	190320	101	859	12512
0.70	129306	190677	98	862	12693
0.75	129306	190996	96	864	12855
0.80	129306	191279	93	867	12999
0.85	129306	191551	90	870	13138
0.90	129306	191820	88	872	13275
0.95	129306	192058	85	875	13397
1.00	129306	192294	83	877	13517
1.05	129306	192517	81	879	13631
1.10	129306	192716	78	882	13733
1.15	129306	192928	76	884	13841
1.20	129306	193138	74	886	13948
1.25	129306	193352	72	888	14057
1.30	129306	193557	70	890	14161
1.35	129306	193749	68	892	14259
1.40	129306	193933	66	894	14353
1.45	129306	194114	64	896	14446
1.50	129306	194314	63	897	14548
1.55	129306	194482	61	899	14633
1.60	129306	194670	59	901	14729
1.65	129306	194863	58	902	14827
1.70	129306	195047	56	904	14920
1.75	129306	195221	55	905	15009
1.80	129306	195399	53	907	15100
1.85	129306	195564	51	909	15184
1.90	129306	195721	50	910	15263
1.95	129306	195890	49	911	15349
2.00	129306	196057	47	913	15435

E.3 Hydroconversion des résidus sous vide

Tableau E-5. Suivi du nombre de d'atomes de C, H, S, N et O des molécules hydrocarbonées et du nombre de molécules d'H_2, d'H_2S et d'H_2S_2 pour l'hydroconversion de RSV Athabasca

Temps (h)	Hydrocarbures					Gaz		
	C	H	S	N	O	H_2S	H_2S_2	H_2
0.0	538157.0	763979.0	14062.0	3521.0	4882.0	0.0	0.0	0.0
0.1	538157.0	765000.6	13800.0	3521.0	4882.0	262.0	0.0	772.8
0.2	538157.0	776888.6	13507.0	3521.0	4882.0	555.0	0.0	7009.8
0.3	538157.0	787570.6	13211.2	3521.0	4882.0	850.8	0.0	12646.6
0.4	538157.0	796680.2	12876.6	3521.0	4882.0	1185.4	0.0	17536.0
0.5	538157.0	805092.2	12537.4	3521.0	4882.0	1524.6	0.0	22081.2
0.6	538157.0	812413.8	12197.4	3521.0	4882.0	1864.6	0.0	26082.0
0.7	538157.0	819437.8	11860.6	3521.0	4882.0	2201.4	0.0	29930.8
0.8	538157.0	825623.8	11507.4	3521.0	4882.0	2554.6	0.0	33377.0
0.9	538157.0	831407.4	11155.4	3521.0	4882.0	2906.6	0.0	36620.8
1.0	538157.0	836960.6	10823.2	3521.0	4882.0	3238.8	0.0	39729.6
1.1	538157.0	841991.4	10465.2	3521.0	4882.0	3596.8	0.0	42603.0
1.2	538157.0	846540.6	10131.0	3521.0	4882.0	3931.0	0.0	45211.8
1.3	538157.0	850958.2	9795.0	3521.0	4882.0	4267.0	0.0	47756.6
1.4	538157.0	855234.2	9468.8	3521.0	4882.0	4593.2	0.0	50220.8
1.5	538157.0	859317.0	9160.6	3521.0	4882.0	4901.4	0.0	52570.4
1.6	538157.0	863293.4	8853.2	3521.0	4882.0	5208.8	0.0	54866.0
1.7	538157.0	867036.2	8544.2	3521.0	4882.0	5517.8	0.0	57046.4
1.8	538157.0	870611.8	8253.4	3521.0	4882.0	5808.6	0.0	59125.0
1.9	538157.0	874025.4	7959.6	3521.0	4882.0	6102.0	0.2	61125.4
2.0	538157.0	877319.8	7668.0	3521.0	4882.0	6393.6	0.2	63064.2
2.1	538157.0	880638.6	7408.8	3521.0	4882.0	6652.8	0.2	64982.8
2.2	538157.0	883627.0	7151.6	3521.0	4882.0	6910.0	0.2	66734.2
2.3	538157.0	886377.8	6887.4	3521.0	4882.0	7174.2	0.2	68373.8
2.4	538157.0	889317.0	6637.0	3521.0	4882.0	7424.6	0.2	70093.8
2.5	538157.0	891999.4	6394.8	3521.0	4882.0	7666.8	0.2	71677.2
2.6	538157.0	894489.0	6163.2	3521.0	4882.0	7898.4	0.2	73153.6
2.7	538157.0	896932.2	5931.8	3521.0	4882.0	8129.8	0.2	74606.6
2.8	538157.0	899381.4	5719.4	3521.0	4882.0	8342.2	0.2	76043.6
2.9	538157.0	901898.2	5516.8	3521.0	4882.0	8544.8	0.2	77504.6
3.0	538157.0	904217.8	5311.2	3521.0	4882.0	8750.4	0.2	78870.0
3.1	538157.0	906481.0	5105.6	3521.0	4882.0	8956.0	0.2	80207.2
3.2	538157.0	908565.0	4924.4	3521.0	4882.0	9137.2	0.2	81430.4
3.3	538157.0	910816.6	4735.6	3521.0	4882.0	9326.0	0.2	82745.0
3.4	538157.0	913109.4	4569.2	3521.0	4882.0	9492.4	0.2	84057.8
3.5	538157.0	915262.6	4403.8	3521.0	4882.0	9657.8	0.2	85299.8
3.6	538157.0	917271.0	4241.4	3521.0	4882.0	9820.2	0.2	86466.4
3.7	538157.0	919218.2	4078.0	3521.0	4882.0	9983.6	0.2	87603.4
3.8	538157.0	921166.2	3933.6	3521.0	4882.0	10128.0	0.2	88721.8
3.9	538157.0	922956.6	3794.4	3521.0	4882.0	10267.2	0.2	89756.2
4.0	538157.0	924742.2	3659.4	3521.0	4882.0	10402.2	0.2	90784.0